Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химия»
для студентов всех форм обучения направления подготовки
15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств

Невинномысск 2025

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химия». Указания предназначены для студентов очной формы обучения, направления подготовки 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств

Составители *Т.С. Чередниченко, канд.хим.наук*
Е.З. Василенко, старший преподаватель.
Отв. редактор *Е.Н.Павленко, канд.техн.наук, доцент.*

Содержание

Введение 4
Тема 1. Основные понятия и законы химии. 5
Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических веществ 5
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов. 15
Лабораторная работа 2. Химическая кинетика и химическое равновесие 15
Тема 6. Растворы 25
Лабораторная работа 3. Электролитическая диссоциация 25
Тема 6. Растворы 31
Лабораторная работа 4. Протолиз солей 31
Тема 6. Растворы 37
Лабораторная работа 5. Произведение растворимости 37
Тема 6. Растворы 44
Лабораторная работа 6. Растворы 44
Тема 7. Комплексные соединения 50
Лабораторная работа 7. Комплексные соединения 50
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции 59
Лабораторная работа 8. Окислительно-восстановительные 59
Тема 9. Основные положения электрохимии. 66
Лабораторная работа 9. Гальванические элементы 66

Введение

Дисциплина «Химия» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование общекультурных, профессиональных и общепрофессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.
Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств .

Последовательность лабораторных работ соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при осуществлении лабораторных работ.

Тема 1. Основные понятия и законы химии.

Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических веществ

Цель работы: Изучение основных классов неорганических соединений и их химических свойств.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Оксиды

Строение оксидов. Оксиды представляют собой сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, одним из которых является кислород.

Такое определение оксидов по элементарному составу не является законченным и требует уточнения: к оксидам следует отнести только такие кислородные соединения, в которых степень окисления кислорода равна – 2.

Оксиды могут образовывать как металлы, так и неметаллы.

Для того чтобы составить химическую формулу любого оксида, необходимо помнить, что молекулы химических соединений электронейтральны. Это означает, что сумма степеней окисления элементов, входящих в состав молекулы, должна быть равна нулю.

Например:

$Na_2^{+1}O^{-2}$ – оксид натрия; $P_2^{+5}O_5^{-2}$ – оксид фосфора (+5).

Следует знать, что большинство элементов в зависимости от числа возможных степеней окисления могут образовывать несколько оксидов. Например, азот образует пять оксидов, т.к. имеет пять положительных степеней окисления (+1, +2, +3, +4, +5): N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5.

Номенклатура и графические формулы оксидов. Название оксида складывается из двух слов: 1) оксид; 2) русское название элемента с указанием в круглых скобках его степени окисления.

Примечание. Если элемент имеет в своих соединениях только одну степень окисления, то её обычно не приводят:

ZnO – оксид цинка; CaO – оксид кальция; FeO – оксид железа (+2); SnO_2 – оксид олова (+4); Na_2O – оксид натрия; Al_2O_3 – оксид алюминия.

1. Кислотные и некоторые амфолитные оксиды называются ангидридами соответствующих кислот:

B_2O_3 – борный ангидрид, оксид бора (+3);

SiO_2 – кремниевый ангидрид, диоксид кремния (+4);

N_2O_5 – азотный ангидрид, оксид азота (+5);

Sb_2O_3 – сурьмянистый ангидрид, оксид сурьмы (+3).

2. Названия оксидов по международной номенклатуре складывается из слова оксид, названия элемента с указанием его степени окисления (арабскими цифрами в круглых скобках):

CuO – оксид меди (+2);

Cu_2O – оксид меди (+1);

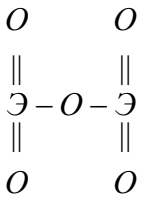
FeO – оксид железа (+2);

Fe_2O_3 – оксид железа (+3).

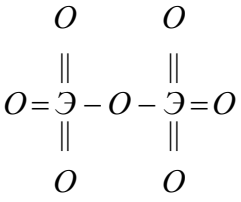
3. В зависимости от степени окисления эмпирические и графические формулы оксидов имеют вид:

$Э_2O$	$Э-O-Э$
$ЭO$	$Э=O$
$Э_2O_3$	$O=Э-O-Э=O$
$ЭO_2$	$\begin{matrix} & O & \\ & \Vert & \\ & Э & \\ & \Vert & \\ & O & \end{matrix}$

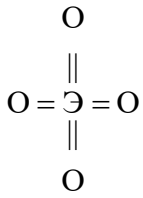
$Э_2O_5$



$Э_2O_7$



$ЭO_4$



Классификация оксидов. Все оксиды (по их свойствам) можно разделить на солеобразующие и несолеобразующие.

К несолеобразующим относятся оксиды: N_2O, NO, CO.

Все остальные относятся к солеобразующим. Солеобразующие оксиды, в свою очередь, можно разделить на три группы:

– основные;
– кислотные;
– амфолитные.

Основные оксиды. К основным оксидам относятся оксиды, гидраты которых являются основаниями.

Например:

$Na_2O \rightarrow NaOH$;

$CaO \rightarrow Ca(OH)_2$;

$FeO \rightarrow Fe(OH)_2$.

4. Оксиды самых активных металлов (K, Na, Ca и др.) соединяются непосредственно с водой, образуя растворимые в воде сильные основания – щёлочи:

$Na_2O + H_2O = 2NaOH$;

$BaO + H_2O = Ba(OH)_2$.

5. Большинство основных оксидов (CuO, FeO, Fe_2O_3 и др.) плохо растворяются в воде. Поэтому соответствующие им основания (они также нерастворимы в воде) получаются косвенным путём.

6. Характерным свойством основных оксидов является взаимодействие их с кислотами или кислотными оксидами с образованием солей:

$Na_2O + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O$;

$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$.

7. Основные оксиды образуются только металлами.

Кислотные оксиды. К кислотным оксидам относятся оксиды, которым соответствуют кислоты:

$CO_2 \rightarrow H_2CO_3$;

$SO_3 \rightarrow H_2SO_4$;

$P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4$.

8. Кислотные оксиды образуют:

а) оксиды неметаллов – N_2O_3, N_2O_5, SO_2, SO_3, P_2O_3, P_2O_5 и др.;

б) оксиды некоторых металлов побочных подгрупп, имеющих высшую (равную номеру группы) или близкую к ней степень окисления – CrO_3, V_2O_5, Mn_2O_7, MnO_3, MoO_3 и т.д.

9. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями и основными оксидами. Им соответствуют гидроксиды, проявляющие кислотные свойства:

$SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$;

$SO_2 + K_2O = K_2SO_3$;

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$.

10. Большинство кислотных оксидов растворимо в воде и, реагируя с ней, образует кислоты. Поэтому кислотные оксиды называют также ангидридами кислот («ангидрид» означает «безводный»).

1) $N_2O_5 + H_2O \rightarrow (H_2N_2O_6) \rightarrow 2HNO_3$;
2) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$;
3) $CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$;
4) $Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow (H_2Cl_2O_8) \rightarrow 2HClO_4$;
5) $Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow (H_2Mn_2O_8) \rightarrow 2HMnO_4$.

11. Степени окисления элементов в оксиде и в кислоте одинаковые, например, в $Mn_2^{7+}O_7$ и $HMn^{7+}O_4$.

Амфолитные оксиды. К амфолитным оксидам относятся оксиды, обладающие способностью реагировать как с кислотами, так и со щелочами: BeO, ZnO, SnO, PbO, Al_2O_3, Cr_2O_3.

12. Их гидратные формы – амфолитные гидроксиды – обладают свойствами как оснований, так и кислот, т.е. они вступают в реакции взаимодействия с кислотами и щелочами.

13. Амфолитные оксиды нерастворимы в воде.

14. Амфолитные оксиды, проявляя свойства основных оксидов, реагируют с кислотами, образуя соль и воду:

$ZnO + H_2SO_4 = ZnO_4 + H_2O$;

$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$;

$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$.

15. Амфолитные оксиды также образуют соли при взаимодействии с основаниями и основными оксидами:

$ZnO + Na_2O \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2$;

$ZnO + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2 + H_2O$;

$ZnO + 2NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$.

16. $Na_2[Zn(OH)_4]$ – комплексная соль. В состав комплексной соли входят:

1) ион металла амфолитного оксида (с той же степенью окисления) Zn^{2+};
2) гидроксильные группы OH^-;
3) ионы металла, входящего в состав щёлочи, Na^+.

Число гидроксильных групп (лигандов), которое может удерживать центральный атом – комплексообразователь (металл амфолитного оксида), определяется координационным числом, присущим данному металлу.

17. Координационные числа равны: Be^{2+} – 4, Zn^{2+} – 4, Sn^{2+} – 3, Pb^{2+} – 3, Al^{3+} – 4, Cr^{3+} – 4.

18. Рассмотрим пример составления формулы комплексной соли, получающейся из гидроксида цинка и щёлочи. Комплексный ион содержит комплексообразователь Zn^{2+} и четыре иона гидроксила. Суммарный заряд комплексного иона равен –2, а состав его можно изобразить формулой $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Этот комплексный ион является анионом. Заряд комплексного аниона нейтрализуется катионом, входящим в состав щёлочи (противоионом). Если это однозарядный ион (K^+ или Na^+), то состав комплексной соли можно записать формулами: $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$.

19. Названия комплексных солей (анионного типа):

$Na_2[Be(OH)_4]$ – тетрагидроксобериллат (+2) натрия;

$Na_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат (+2) натрия;

$K[Sn(OH)_3]$ – тригидроксостаннат (+2) калия;

$K[Pb(OH)_3]$ – тригидроксоплюмбат (+2) калия;

$Na[Al(OH)_4]$ – тетрагидроксоалюминат (+3) натрия;

$K[Cr(OH)_4]$ – тетрагидроксохромат (+3) калия.

Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, молекулы которых состоят из кислотного остатка и атомов водорода, способных замещаться на металл.

Кислоты можно рассматривать как продукт взаимодействия кислотных оксидов (ангидридов) с водой:

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$;

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$.

По количеству ионов водорода, способных замещаться на металл, в молекуле кислоты подразделяются на одно-, двух-, трёхосновные и т.д.:

HCl, HNO_3, HF – одноосновные кислоты;

H_2SO_4, H_2CO_3, H_2S – двухосновные кислоты;

H_3PO_4, H_3AsO_4 – трёхосновные кислоты.

Названия кислот:

HCl – хлороводородная (соляная);

H_2S – сероводородная;

HF – фтороводородная (плавиковая);

HNO_3 – азотная;

H_2SO_4 – серная;

H_2CO_3 – угольная;

H_3PO_4 – ортофосфорная.

Кислоты взаимодействуют с:

а) основаниями – $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$;

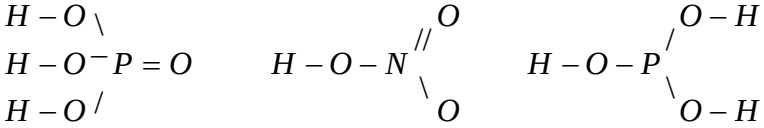
б) основными оксидами – $H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$;

в) солями – $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$.

Графические формулы кислот.

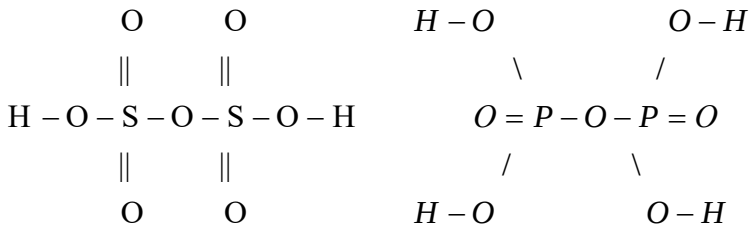
Изображая графически кислоту, следует исходить из того, что она состоит из центрального атома неметалла, соединённого с гидроксильной группой OH^- и кислородом. По количеству атомов водорода в кислоте можно судить о количестве гидроксильных групп в молекуле:

H_3PO_4 $\qquad$ HNO_3 $\qquad$ H_3PO_3



Если молекула кислоты содержит два центральных атома, то при нечётном числе атомов кислорода они соединяются между собой через атом кислорода, а гидроксильные группы и остальные атомы кислорода распределяются поровну между центральными атомами:

$H_2S_2O_7$ $\qquad$ $H_4P_2O_7$



Основания

Основания – сложные вещества, состоящие из катиона металла и гидроксильной группы OH^-.

Группу OH^- называют гидроксид. Отсюда основания называют:

$LiOH$ – гидроксид лития;

$Ca(OH)_2$ – гидроксид кальция;

$Fe(OH)_2$ – гидроксид железа (+2);

$Fe(OH)_3$ – гидроксид железа (+3).

Число гидроксильных групп OH^- в молекуле основания, способных отщепляться при диссоциации, определяет его кислотность:

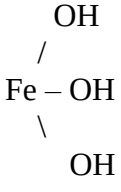
а) однокислотные – $NaOH$, KOH;

б) двухкислотные – $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$;

в) трёхкислотные – $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$.

Графические формулы:

$Fe(OH)_2$ $\qquad$ $Fe(OH)_3$



H-O- Fe -O-H

Основания взаимодействуют:

а) с кислотами: $2HCl + Cu(OH)_2 = CuCl_2 + 2H_2O$;

б) с кислотными оксидами: $CO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$;

в) с солями: $CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.

Амфолитные гидроксиды (так же как и их оксиды) обладают двойственным характером: реагируют с кислотами – проявляют свойства оснований, а также реагируют с щелочами – проявляют кислотные свойства

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

$Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2 + 2H_2O$;

$Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{раствор}} Na_2[Zn(OH)_4]$;

$Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} NaAlO_3 + 2\,H_2O$;

$Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{\text{раствор}} Na[Al(OH)_4]$.

Как указано выше, амфолитные оксиды и гидроксиды могут реагировать не только с растворами щелочей, образуя комплексные соли, но и с твердыми безводными щелочами путём сплавления, образуя $NaAlO_2$ – метаалюминат натрия.

При растворении в воде безводных солей Na_2ZnO_2 и $NaAlO_2$ они гидратируются, превращаясь в кристаллогидраты:

$Na_2ZnO_2 + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$;

$NaAlO_2 + 2H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4]$.

Наоборот, если выпаривать раствор соли кристаллогидрата, а затем прокаливать кристаллогидрат, то гидратная форма разрушается, а затем вода улетучивается

$Na_2[Zn(OH)_4] \xrightarrow{t^\bullet} 2H_2O + Na_2ZnO_2$.

Соли

Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атом металла, либо гидроксильных групп в молекуле основания на кислотные остатки. Различают соли средние, кислые, основные, двойные.

Соли различают:

а) средние – Na_2SO_4 ,$AlCl_3$, K_3PO_4;

б) кислые – $NaHSO_4$, KH_2PO_4 , K_2HPO_4;

в) основные – $AlOHCl_2$, $Al(OH)_2Cl$;

г) двойные – $KAl(SO_4)_2$.

Средние соли получают:

а) при взаимодействии основного оксида с кислотным оксидом:

$CaO + CO_2 = CaCO_3$;

б) при взаимодействии основания с кислотным оксидом:

$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$;

в) при взаимодействии основания с кислотой (если вещества взяты в эквивалентных количествах):

$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 = Ca(NO)_2 + 2H_2O$;

г) при взаимодействии основного оксида с кислотой:

$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$;

д) при обменной реакции между солью и кислотой, или выпадает осадок:

$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O$;

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$;

е) при взаимодействии соли со щелочью, в результате чего образуется малорастворимое основание или легколетучее соединение:

$CuSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$;

$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$.

ЗАПОМНИТЕ, что соли с нерастворимыми основаниями НЕ РЕАГИРУЮТ!

ж) при обменном взаимодействии двух солей, в результате которого образуется малорастворимая соль:

$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$;

з) при взаимодействии металлов с неметаллами, в результате которого образуются соли бескислородных кислот:

$2Al + 3I_2 = 2AlI_3$.

Кислые соли. Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения водородных ионов в молекуле кислоты ионами металла:

$H_3PO_4 + KOH = KH_2PO_4 + H_2O$;

$H_3PO_4 + 2KOH = K_2HPO_4 + 2H_2O$;

$H_3PO_4 + 3KOH = K_3PO_4 + 3H_2O$.

KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия, кислый фосфорнокислый калий однозамещённый;

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, кислый фосфорнокислый калий двузамещённый;

K_3PO_4 – ортофосфат калия, фосфорнокислый калий.

Кислые соли кальция фосфорной кислоты имеют вид:

$Ca(H_2PO_4)_2$ – дигидрофосфат кальция, кислый фосфорнокислый кальций однозамещённый;

$CaHPO_4$ – гидрофосфат кальция, кислый фосфорнокислый калий двузамещённый.

Основные соли – продукты неполного замещения гидроксильных ионов основания на кислотные остатки. Таким образом, в молекуле основной соли кроме ионов металла и кислотного остатка содержатся и ионы гидроксила:

$Al(OH)_3 + HNO_3 = Al(OH)_2NO_3 + H_2O$;

$Al(OH)_3 + 2HNO_3 = AlOH(NO_3)_2 + 2H_2O$;

$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O$.

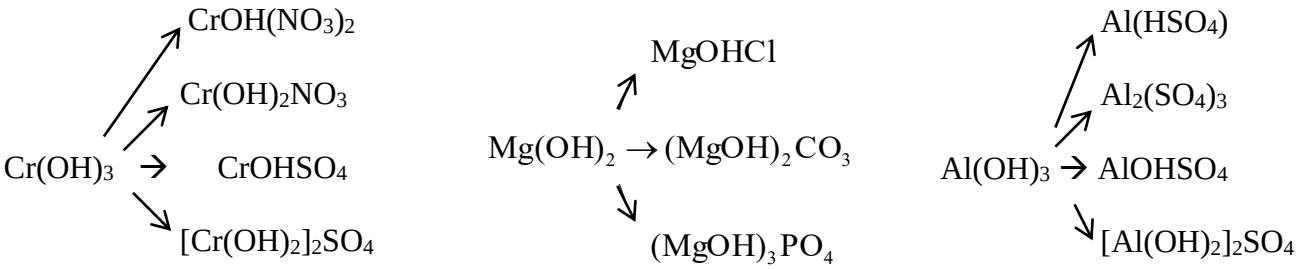
$Al(OH)_2NO_3$ – нитрат дигидроксид алюминия;

$AlOH(NO_3)_2$ – нитрат гидроксид алюминия;

$Al(NO_3)_3$ – нитрат алюминия.

Зная заряд иона входящего в состав основной соли, а также заряд кислотного остатка, нетрудно составить формулу основной соли:

Составление уравнения реакций получения всех мыслимых солей при взаимодействии гидроксида алюминия и серной кислоты (необходимо помнить, что не все соли способны существовать):



$Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al(HSO_4)_3 + 3H_2O$;

$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$;

$Al(OH)_3 + H_2SO_4 = AlOHSO_4 + 2H_2O$;

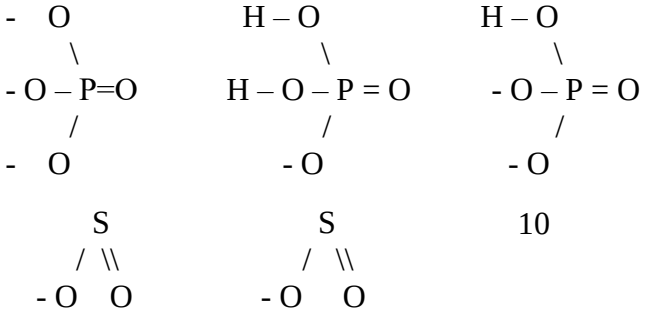
$Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = [Al(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2O$.

Графические формулы солей. Для правильного графического изображения соли необходимо отчётливо представлять графические формулы кислотных и основных остатков. Так, хлорная кислота образует один кислотный остаток ClO_4^-:

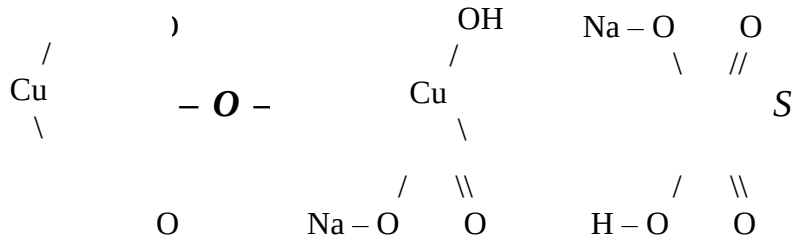
Серная кислота – два: SO_4^{2-} , HSO_4^-:

Фосфорная кислота – три: PO_4^{3-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}

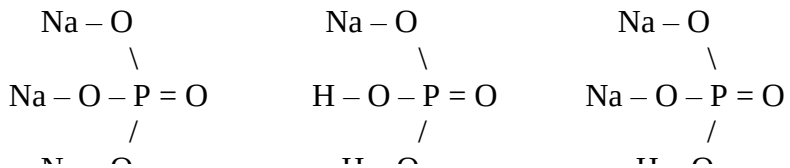
Поэтому с гидроксидом натрия эти кислоты образуют соли:



$NaClO_4$ Na_2SO_4 $NaHSO_4$

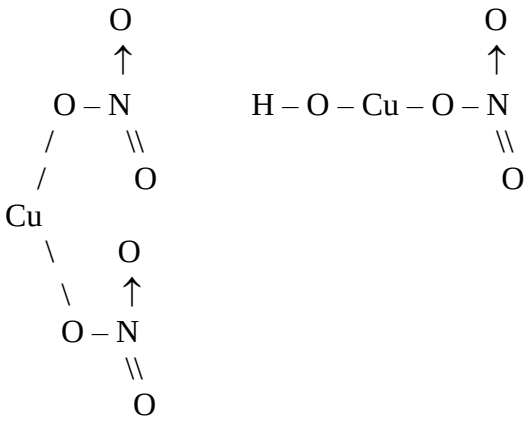


Na_3PO_4 NaH_2PO_4 Na_2HPO_4



Гидроксид меди (+2) – $Cu(OH)_2$ образует два остатка: Cu^{2-} и $CuOH^-$:
и, следовательно, с азотной кислотой может образовывать две соли:

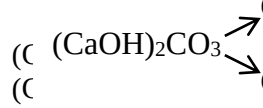
$Cu(NO_3)_2$ и $CuOHNO_3$



Реакции взаимного превращения солей. Ранее были рассмотрены соли как продукты взаимодействия кислоты и основания. При недостатке кислоты образуются основные соли, т.е. не все гидроксильные ионы могут заместиться на кислотные остатки. А при недостатке основания могут получаться кислые соли. Отсюда становится понятным метод перевода одной соли в другую.

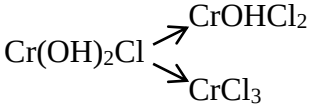
Для перевода основной соли в нормальную (среднюю) или кислую необходимо добавить кислоту, а при переводе кислой соли в среднюю или основную следует добавить основание. При этом удобно использовать одноименные основания и кислоты, чтобы не загромождать уравнение реакции другими солями:

а)



(C H_2O;
(C) + $2H_2O$;

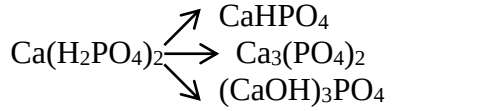
б)



Cr(

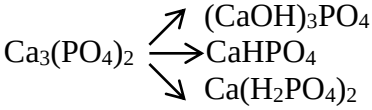
$Cr(OH)_2Cl + 2HCl = CrCl_3 + H_2O$;

в)

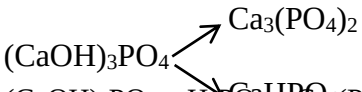


O;
H_2O;
$+ 4H_2O$;

г)

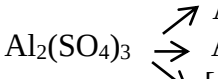


д)



$(CaOH)_3PO_4 + H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$;
$(CaOH)_3PO_4 + H_3PO_4 = CaHPO_4 + 3H_2O$;

е)



Al(H $O_4 + 6H_2O$.

Обрати нейтрализации идёт в присутствии щелочи NaOH, а не основания $Al(OH)_3$, т.к. последнее нерастворимо.

$AlOHSO_4 + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O$;
$[Al(OH)_2]_2SO_4 + 2H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

Оборудование и материалы

1. Оксид кальция CaO
2. Индикатор фенолфталеин
3. Оксида меди CuO
4. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4)=2$ моль/дм^3
5. Раствор NaOH с концентрацией $C(NaOH) = 2$ моль/дм^3
6. Оксид цинка ZnO
7. Хлорид кадмия $CdCl_2$
8. Хлорид алюминия $AlCl_3$
9. Сульфат меди $CuSO_4$
10. Хлорид бария $BaCl_2$
11. Дистиллированная вода
12. Пробирки
13. Ложечка

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.

8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.

9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.

10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.

11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.

12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.

13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

17. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Возьмите ложечкой очень небольшое количество оксида кальция, поместите его в пробирку и добавьте 3 $см^3$ воды. Если оксид кальция CaO растворился не полностью, это означает, что взят избыток CaO. Напишите уравнение реакции. Добавьте в пробирку, где образовался гидроксид кальция, 1-2 капли индикатора фенолфталеина. В какой цвет окрасился раствор в пробирке? Какая среда раствора?

Опыт 2. Возьмите ложечкой небольшое количество оксида меди, поместите его в пробирку. Туда же добавьте 2-3 $см^3$ разбавленной серной кислоты, нагрейте пробирку до кипения. В какой цвет окрасился раствор? Составьте уравнение реакции. Отфильтруйте раствор от оставшегося оксида меди и к охлажденному фильтрату (раствору) добавьте 2-3 $см^3$ раствора щёлочи NaOH. Что произошло? Напишите уравнение реакции. Теперь нагрейте пробирку. Как изменился цвет осадка? Составьте уравнение реакции разложения гидроксида меди.

Опыт 3. Возьмите две пробирки. Поместите в них небольшое количество (на кончике ложечки) оксида цинка или оксида алюминия. В одну пробирку налейте 2-3 $см^3$ разбавленной серной кислоты, в другую 2-3 $см^3$ концентрированного раствора щелочи. Нагрейте вторую пробирку. Оксиды в обеих пробирках растворяются, что подтверждает их амфолитность. Составьте уравнения реакций.

Опыт 4. Налейте в пробирку 1,5 $см^3$ раствора соли кадмия (хлорида $CdCl_2$ или сульфата $CdSO_4$) и туда же добавьте 1 $см^3$ раствора щёлочи. Напишите уравнения реакций. В пробирке образовался осадок. Отметьте цвет осадка. Содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на 2 части, перелив одну из них в другую пробирку. К содержимому одной пробирки добавьте 2 $см^3$ разбавленной серной кислоты. Осадок растворился. Это произошло в результате реакции нейтрализации основания. Напишите уравнение реакции. К содержимому одной пробирки добавьте 2 $см^3$ раствора щёлочи. Осадок не растворился, т.к. обладая только свойствами основания, со щелочами не взаимодействует.

Опыт 5. Налейте в пробирку 2-3 $см^3$ раствора соли алюминия. Добавьте по каплям (до образования осадка) разбавленный раствор щелочи (KOH или NaOH). Появился осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ белого цвета. Напишите уравнение реакции. Содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на две части. К содержимому одной пробирки добавьте 2-3 $см^3$ разбавленной серной кислоты. Осадок растворился. Составьте уравнение реакции. Во вторую пробирку добавьте 2-3 $см^3$ концентрированного раствора щелочи (KOH или NaOH). Что произошло с осадком гидроксида алюминия? Напишите уравнения реакции.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2-3 $см^3$ раствора сульфата меди. Добавьте несколько капель (не более двух!) щёлочи NaOH до образования светло-зелёного осадка основной соли $(CuOH)_2SO_4$. Избыток щёлочи приведет к образованию осадка гидроксида меди $Cu(OH)_2$.

Опыт 7. Налейте в пробирку 2-3 $см^3$ раствора хлорида бария $BaCl_2$ и немного серной кислоты до образования осадка. Отметьте цвет образующегося осадка. Испытайте на растворимость полученный осадок в кислоте и щелочи. Для этого: содержимое пробирки, предварительно взболтав, разделите на две пробирки. К содержимому одной пробирки добавьте 2–3$см^3$ серной кислоты с концентрацией $C(H_2SO_4)$ = 2моль/$дм^3$, а в другую пробирку – 2–3$см^3$ раствора щёлочи с концентрацией C(NaOH) = 2 моль/$дм^3$ и погрейте в пламени газовой горелки.

Отметьте, произошло ли растворение осадка сульфата бария. Объясните поведение осадка $BaSO_4$ при обработке его растворами H_2SO_4 и NaOH пользуясь таблицей растворимости.

Составьте уравнение химической реакции образования сульфата бария.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 1 по следующей форме:

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что называется оксидами? Какую степень окисления проявляет кислород в оксидах?
2. Дайте краткую классификацию оксидам.
3. Что называется кислотами? Приведите их классификацию
4. Что называется основаниями? Приведите их классификацию

Повышенный уровень

1. Какие элементы образуют оксиды?
2. Как составляется химическая формула оксида?
3. Какие оксиды образует азот?

4. Какие оксиды взаимодействуют с водой. Привести пример.

5 Какие соединения называются солями? Приведите их классификацию

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов.

Лабораторная работа 2. Химическая кинетика и химическое равновесие

Цель работы: изучение химической кинетики и равновесия, и факторов, влияющих на скорость и смещение равновесия химических реакций.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Скорость химических реакций

Уравнения химических реакций, характеризуя многие стороны процессов, не всегда дают полное представление о сущности происходящих превращений.

Некоторые химические процессы, например, реакции разложения взрывчатых веществ, заканчиваются в течение долей секунды. Очень быстро заканчиваются реакции взаимодействия кислот, щелочей и солей в растворе. Органические же соединения в обычных условиях в большинстве случаев взаимодействуют между собой медленно. Таким образом, разные реакции совершаются в неравные промежутки времени, т.е. могут идти с различной скоростью. Поэтому на основании только уравнений одних химических реакций нельзя судить о скорости процесса.

Химическая кинетика – это учение о скорости химических процессов, их направленности и о факторах на них влияющих.

Цель и задачи химической кинетики – изыскание оптимальных параметров для проведения химического синтеза, а именно: обеспечение максимальной скорости процесса, наиболее рациональное использование сырья и энергоресурсов и др.

Установлено, что на скорость химических реакций влияют много факторов – концентрация взаимодействующих веществ, температура процесса, наличие (или отсутствие) катализатора и др.

Эксперименты показали, что увеличение концентрации взаимодействующих веществ вызывает увеличение скорости реакции.

Если в закрытом сосуде при заданной температуре реагируют два вещества в газообразном состоянии или в растворе

$$AC + BD \leftrightarrow AD + BC,$$

то скорость этой реакции определяется уменьшением концентрации (моль/дм^3) веществ AC и BD в единицу времени (секунду, минуту, час). Так как с течением времени концентрация реагирующих веществ падает, то зависимость скорости реакции от концентрации можно выразить следующим образом:

$$\overrightarrow{\upsilon} = -(\Delta C / \Delta t), \qquad (2.1)$$

где $\overrightarrow{\upsilon}$ – скорость прямой реакции, ΔC - молярная концентрация, t – время.

Графически эта зависимость изображена на рисунке 5.1.

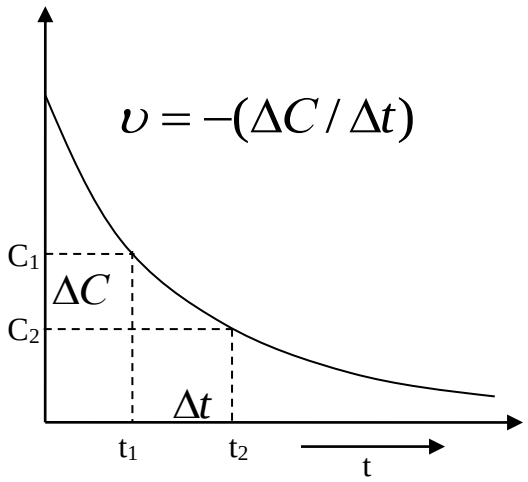


Рис. 2.1 Зависимость скорости реакции от времени

Довольно распространены реакции типа:

$$mA + nB \longrightarrow cC, \qquad (2.2)$$

в которых на *m* молекул вещества *A* приходится *n* молекул вещества *B*, при этом *m* и *n* больше единицы.

Экспериментально установлено, что для такого процесса скорость прямой реакции может быть выражена следующим образом:

$$\vec{\upsilon} = \vec{k}[A]^x \cdot [B]^y, \qquad (2.3)$$

где $\vec{K}$ - константа скорости прямой реакции – величина, равная скорости реакции при концентрациях реагентов равных единице; обратно пропорциональная времени; x и y – некоторые числа, определяемые опытным путем.

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, но *не зависит от концентраций реагирующих веществ.*

Константа скорости характеризует реакцию для определенных условий – *температура, давление, количество и качество катализатора* и т.д. Различные реакции можно сравнивать только если они протекают при строго одинаковых условиях.

Уравнения типа (5.3), устанавливающие экспериментально определенную зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, называют *кинетическими уравнениями реакций*.

Кинетические уравнения реакций (5.3) являются математическим выражением закона действия масс – основного закона химической кинетики: *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых экспериментально* (первая формулировка – Н.И. Бекетов, 1865 г; Гульдберг и Ваге, 1867 г.).

Только иногда показатели степени концентрации для данного вещества (x, y и др.) в кинетических уравнениях (5.3) совпадают с его стехиометрическим коэффициентом ($x = m$; $y = n$) в уравнении реакции. Обычно это выполняется для элементарных реакций, т.е. реакций проходящих в одну стадию.

Примеры прямых элементарных реакций:

$$NO + O \rightarrow NO_2;$$
$$H + Cl \rightarrow HCl;$$
$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2.$$

Для таких реакций степени в кинетических уравнениях совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагентов в уравнении реакции.

Показатель степени концентрации реагирующего вещества в кинетическом уравнении реакции (x, y и др.) называется порядком реакции по данному веществу. Так, например, для реакции (6.1.2) порядок по веществу *A* равен *x*, по *B* – *y*. Порядком же реакции в целом (*n*) является сумма порядков по каждому реагенту для данной реакции, например, для реакции (6.1.2): $n = x + y$.

Величины порядка по реагентам (*x, y* и др.) и по реакции в целом (*n*) могут быть любыми небольшими целыми числами (1, 2 и редко 3), равняться нулю или быть дробными числами (1/2, 2/3, 3/4 и др.). Например, для реакции синтеза воды

$$2H_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г)$$

порядок реакции, в зависимости от парциальных давлений водорода и кислорода, имеет дробное значение – 1, 0,5 и 0,7 (см. таблицу 5.1).

Таблица 2.1 – Зависимость порядка реакции от парциальных давлений кислорода и водорода

$p(H_2)$, Па	$p(O_2)$, Па	Вид кинетического уравнения	Суммарный порядок
130 – 2600	26600 – 53300	$\upsilon = kp_{H_2}^{1} p_{O_2}^{0}$	1
2600 – 8000	20000 – 53300	$\upsilon = kp_{H_2}^{0} p_{O_2}^{0,5}$	0,5
8000 – 50600	1330 – 5300	$\upsilon = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{,0,3}$	0,7

Необходимым условием химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц – молекул, атомов, ионов и др. В момент столкновения электронные облака реагентов смешиваются, образуя при этом новые связи.

Число молекул, одновременным взаимодействием между которыми в момент столкновения осуществляется акт химического превращения, называется молекулярностью реакции.

Реакции бывают моно-, би- и тримолекулярными. Тримолекулярные и тетрамолекулярные реакции очень редки. Известны лишь несколько примеров пентамолекулярных реакций.

В частности, к мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок, например, реакцию разложения молекул йода:

$$I_2(г) \leftrightarrow 2I(г).$$

Кинетическое уравнение этого процесса имеет первый порядок:

$$\upsilon = k[I_2].$$

Примеры бимолекулярных реакции:

$$2NO(г) \leftrightarrow N_2O_2(г);\ \upsilon = k[NO]^2$$

$HBr(г) + H(г) \leftrightarrow H_2(г) + Br(г);\ \upsilon = k[HBr][H]$ – кинетическое уравнение второго порядка.

Тримолекулярная реакция:

$Cl_2(г) + 2NO(г) \leftrightarrow 2NOCl(г);\ \upsilon = k[Cl_2][NO]^2$ – кинетическое уравнение третьего порядка.

Для приведенных реакций порядок и молекулярность реакций совпадают, но в общем случае они различны.

Порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии данной реакции.

Если реакция идет по стадиям, то её порядок реакции меньше или равен молекулярности реакции. Так, например, при синтезе воды (см. таблицу 5.1) при порядке реакции равному единице ($n = 1$; $\upsilon = kp_{H_2}^{1} p_{O_2}^{0}$), реакция – мономолекулярная; при $n = 0,5$ ($\upsilon = kp_{H_2}^{0} p_{O_2}^{0,5}$), реакция – мономолекулярная; при $n = 0,7$ ($\upsilon = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{,0,3}$), реакция – бимолекулярная.

Примечание. Необходимо помнить, что молекулярность реакции, в отличие от её порядка, всегда целое число – 0, 1, 3.

Закон действия масс справедлив только для моно-, би- и реже для тримолекулярных реакций.

При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции раскрывает его механизм. Большинство реакций – сложные и представляют собой суммарный результат нескольких элементарных процессов (двух и более). Поэтому общее сложных уравнение реакций не отражает их реальный механизм.

Для сложных реакций закон действия масс не приложим в целом, а справедлив лишь к отдельным её стадиям небольшой молекулярности. Например, общее уравнение реакции имеет вид:

$$2A + B \leftrightarrow C,$$

согласно которому является якобы тримолекулярной. Однако протекает в две стадии:

$$1)\ A + B \leftrightarrow D \text{ – очень быстро;}$$
$$2)\ D + A \leftrightarrow C \text{ – медленно.}$$
$$2A + B \leftrightarrow C.$$

Так как порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии реакции, то данная реакция – бимолекулярная и второго порядка. Следовательно, кинетическое уравнение этого взаимодействия будет иметь вид:

$$\upsilon = k[A][B], \text{ а не } \upsilon = k[A]^2[B].$$

Из (5.1) следует, что *скорость реакции – величина обратно пропорциональная времени*.

Вследствие различной скорости движения молекул, они обладают различной кинетической энергией. При этом кинетическая энергия прямо пропорциональна скорости движения молекулы.

Молекулы, которые обладают высоким запасом кинетической энергии, называются активными.

Дополнительную энергию, которую надо сообщить молекулам для перевода их в активное состояние, называют энергией активации. Химическая реакция может произойти только при столкновении активных молекул.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна числу столкновений в единицу времени.

Роль катализатора, применяемого для протекания данного химического процесса, заключается в следующем: 1) в понижении энергии активации; 2) в обеспечении необходимой ориентации реагирующих частиц.

Влияние температуры на скорость реакции

С повышением температуры увеличивается скорость движения молекул и их кинетическая энергия. Активность молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: п*ри увеличении температуры на каждые 10ºС скорость реакции возрастает примерно в 2 раза*. Для некоторых реакций скорость возрастает в 3 – 4 раза. Это зависит от природы реагирующих веществ.

Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10ºС, называется температурным коэффициентом и обозначается γ.

Изменение скорости реакции от температуры может быть вычислено по формуле Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \qquad (2.4)$$

где υ_{t_2} и υ_{t_1} – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 соответственно; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Скорость реакции в гетерогенных системах. Влияние катализатора на скорость химических реакций

Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются катализаторами. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества.Изменение скорости химической реакции под влиянием присутствующего в системе постороннего вещества, состав и количество которого к концу реакции остаются без изменений, называются катализом.

При гомогенном катализе взаимодействующие вещества и катализатор составляют однофазную систему. При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор составляют систему из нескольких фаз. При гетерогенном катализе в присутствии небольших количеств катализатора могут прореагировать относительно большие количества взаимодействующих веществ. При гомогенном катализе скорость реакции практически пропорциональна количеству катализатора.

Активность катализатора, а иногда и специфичность их действия, в большой мере зависит от температуры. Для каждого процесса, существуют определенные катализаторы, часто подбираемые экспериментальным путем.

Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на два типа: обратимые и необратимые.

Многие реакции являются обратимыми, т.е. такими, при которых образовавшиеся продукты взаимодействуют между собой, превращаясь в исходные вещества.

Обратимые реакции ограничены определенным пределом: они не доходят до конца.

Общий вид уравнения обратимой реакции:

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD. \qquad (2.5)$$

Скорости прямого и обратного процессов выражаются следующими уравнениями:

$$\vec{\upsilon} = \vec{k}[A]^m[B]^n \qquad (2.6)$$

$$\overleftarrow{\upsilon} = \overleftarrow{k}[C]^p[D]^q. \qquad (2.7)$$

В момент установления равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются, а продолжают протекать в противоположном направлении с равными скоростями.

Графически это может быть так, как показано на рисунке 5.1.

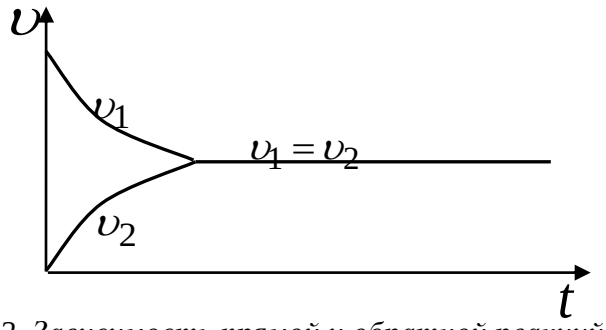


Рисунок 2.2 Зависимость прямой и обратной реакций от времени

Если скорости прямой и обратной реакций равны ($\upsilon_{пр} = \upsilon_{обр.}$ – математическое условие химического равновесия) , то правые части уравнений (5.6) и (5.7), их выражающих, также равны:

$$\vec{k}[A]^m[B]^n = \overleftarrow{k}[C]^p[D]^q. \qquad (2.8)$$

На основании этого сформулировано положение, названное законом действия масс (вторая формулировка): *в момент равновесия произведение концентраций действующих*

масс исходных веществ на константу скорости прямой реакции равно произведению концентраций действующих масс образующихся веществ на константу скорости обратной реакции.

Из уравнения (5.8) следует, что

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}. \quad (2.9)$$

Отношение двух постоянных величин есть величина постоянная, следовательно:

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = K^p = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}. \quad (2.10)$$

Константой химического равновесия K^p называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степени их стехиометрических коэффициентов.

K^p выражает закон действия масс для равновесных систем: к*онстанта химического равновесия не зависит от концентрации реагентов, но зависит от температуры и от природы реагирующих веществ.*

В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса не происходит – $\Delta G = 0$. Константа химического равновесия связана с ΔG соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^p \quad (2.11)$$

Учитывая, что $\ln K^p = 2{,}303 \lg K^p$ и R = 8,314 Дж/К·моль уравнение (2.12) преобразуется до вида:

$$\Delta G^0 = -19{,}14\ T \lg K^p \quad (2.13)$$

Пользуясь уравнением константы равновесия, можно управлять химическим процессом, что важно в технологических целях.

Если в равновесной системе $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$ увеличить концентрацию А, то в соотношении (7.1.6) для K^p, должен увеличиться числитель или уменьшиться второй сомножитель знаменателя, т.е. величина $[B]$. Это может произойти в результате смещения равновесия слева направо, приводящего к образованию новых количеств продуктов реакции – C и D.

Таким образом, при установившемся новом состоянии равновесия, концентрации всех четырех веществ, по сравнению с первоначальными, окажутся изменившимися, а значение константы равновесия не изменится.

Следовательно, для смещения равновесия слева направо необходимо или увеличить концентрацию одного из исходных веществ, или уменьшить концентрацию одного из продуктов реакции.

С помощью выражения константы равновесия можно определять концентрации веществ в момент равновесия, а если известны значения K^p и исходные концентрации веществ, то можно определить их равновесные концентрации.

Если исходную концентрацию вещества А обозначить через $C_0(A)$, а число моль его, прореагировавших к моменту равновесия, через $\Delta C(A)$, то молярная концентрация в момент равновесия определится так:

$$[A] = C_0(A) - \Delta C(A).$$

Равновесие в гетерогенных системах определяется только газовой или жидкой фазой, т.к. концентрации твердых веществ не входят в уравнение для скорости реакции.

Направление смещения равновесия системы при изменении концентрации, температуры или давления определяется принципом Ле Шателье:

«Если на обратимую систему, находящуюся в подвижном состоянии, оказать извне какое – либо воздействие, то система отвечает смещением равновесия таким образом, чтобы ослабить это воздействие».

Оборудование и материалы

1. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4)$=2 моль/дм^3
2. Тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$
3. Дистиллированная вода
4. Пробирки
5. Ложечка
6. Бюретка
7. Водяная баня
8. Термомент
9. Раствор соляной кислоты HCl с концентрацией C(HCl)=2 моль/дм^3
10. Карбонат кальция (мел) $CaCO_3$
11. Пероксид водорода
12. Раствор оксида марганца (+4). MnO_2
13. Раствор оксида железа (+2), FeO
14. Раствор оксида кремния (+4), SiO_2
15. Раствор хлорида железа (+3) *$FeCl_3$ ($C(FeCl_3)$* = 0,002 моль/дм^3
16. Раствор тиоцианата калия *C(KNCS)* = = 0,002 моль/дм^3
17. Раствор *KCl*

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
18. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Определите скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. Процесс может быть выражен двумя стадиями:

а) $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S_2O_3$ – быстро;

б) $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S\downarrow$ – медленно.

На второй стадии реакции выделяется свободная сера в виде опалесцирующего вещества. Время от начала реакции до появления первых видимых следов серы зависит от концентрации реагирующих веществ.

В три пробирки налейте по 5 см^3 серной кислоты из бюретки, затем возьмите три колбочки емкостью по 50 см^3 и налейте: в первую 15 см^3 тиосульфата натрия, во вторую – 10 см^3 тиосульфата натрия и 5 см^3 воды и в третью – 5 см^3 тиосульфата натрия и 10 см^3 воды соответственно. Будьте точны при отмере нужных объемов веществ. Пометьте номера колб. Теперь по очереди в каждую колбу приливайте из пробирки приготовленный раствор серной кислоты. Время отсчитывайте по секундомеру (или секундной стрелке часов) с момента сливания растворов до начала помутнения.

Результаты опыта сведите в таблицу 2.2.

В итоге можно ли сделать вывод: *скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и их концентрации?*

Опыт 2. В три сухих пробирки налейте по 5 см^3 раствора серной кислоты, а в три другие – по 5 см^3 раствора тиосульфата натрия. Поместите все пробирки в водяную баню. Через 5 - 7 минут измерьте температуру раствора тиосульфата натрия и слейте содержимое одной пары пробирок. Отсчитайте время от сливания пробирок до появления помутнения. Измерьте температуру раствора тиосульфата натрия в другой пробирке: она должна быть на 10º выше, чем в первом случае.

Слейте содержимое второй пары пробирок и отмерьте время. Опыт с третьей пробиркой проводят при температуре на 20ºС выше первоначальной. Результаты опытов занесите в таблицу 2.3.

Опыт 3. Налейте в две пробирки на 1/4 их объема соляной кислоты. Выберите два одинаковых кусочка мела и один из них разотрите в ступе в порошок, затем одновременно в одну из пробирок опустите кусочек мела, а в другую ссыпьте порошок.

Опыт 4. В четыре пробирки налейте по 3 см^3 раствора пероксида водорода. В три из них всыпьте одновременно по ложечке: в одну – оксида марганца (+4), в другую – оксида железа (+2), в третью – оксида кремния (+4). Четвертая пробирка – для сравнения. Наблюдения запишите в тетрадь.

Опыт5. Примером обратимой реакции является взаимодействие между разбавленными растворами хлорида железа (+3) и тиоцианата калия или аммония (практически бесцветные растворы).

Молекулярное уравнение реакции:

$$FeCl_{3(р)} + 3KNCS_{(р)} \leftrightarrow Fe(NCS)_{3(р)} + 3KCl_{(р)}.$$

Ионное уравнение:

$$Fe^{3+}{}_{(p)} + 3NCS^{-}{}_{(p)} \leftrightarrow Fe(NCS)_{3(p)}.$$

Образующийся в результате реакции комплекс – тиоцианат железа (+3) обладает красным цветом, интенсивность которого зависит от концентрации. Поэтому смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски.

Слейте в колбу равные объемы (10 – 15 см^3) раствора $FeCl_3$ ($C(FeCl_3)$ = 0,002 моль/дм^3) и раствора тиоционата калия (или аммония) с молярной концентрацией $C(KNCS)$ = = 0,002 моль/дм^3.

Полученный раствор разлейте в четыре пробирки так, чтобы объемы всех растворов были примерно одинаковыми. В первую пробирку добавьте 1 см^3 раствора $FeCl_3$; во вторую – 1 см^3 насыщенного раствора тиоцианата калия; в третью – кристаллический KCl (или NH_4Cl). Четвертая пробирка – эталон для сравнения.

Результаты опыта занесите в таблицу 2.4.

Содержание отчета

Для опыта 1.

Таблица 2.2 Зависимость скорости реакции от концентрации

Концентрация $Na_2S_2O_3$	Время от начала отсчета до появления	Относительная скорость реакции

$C_i(Na_2S_2O_3), моль/дм^3 = \frac{V_i(Na_2S_2O_3)}{V_{р-ра}} \cdot C_0(Na_2S_2O_3)$	помутнения t, с	$\upsilon = t^{-1}$

где $V_i(Na_2S_2O_3), см^3 = 15; 10; 5;$

$V_{р-ра}, см^3 = V_i(Na_2S_2O_3) + V_i(H_2O) + V(H_2SO_4).$

На основании механизма реакции укажите её порядок и молекулярность. Напишите кинетическое уравнение. Попытайтесь вычислить константу скорости.

Постройте график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Какой линией выражается найденная зависимость? Проходит ли она через начало координат? Почему?

Для опыта 2.

Таблица 2.3 Влияние температуры на скорость реакции

№№ опыта	Температура опыта, ºС	Время от начала отсчета до помутнения, t	Относительная скорость реакции, $\upsilon = t^{-1}$

Выразите графически зависимость скорости реакции от температуры, отложив на оси абсцисс значения температуры, а на оси ординат значения относительной скорости реакции. Чему равно значение температурного коэффициента в вашем опыте?

Для опыта 3.

Объясните, в какой из пробирок реакция пошла быстрее? Почему?

Для опыта 4.

Объясните, одинаково ли протекает процесс разложения пероксида водорода? Составьте уравнение разложения пероксида водорода. Определите тип катализа. Какое из веществ оказало каталитическое действие?

Для опыта 5.

Объясните, что происходит. Составьте выражение для константы равновесия. На основании формулы для расчета константы равновесия укажите, изменение концентраций каких веществ (исходных или продуктов реакции) вызовет более существенный сдвиг равновесия.

Таблица 2.4 Влияние концентрации реагентов на химическое равновесие

Номер опыта	Добавленный раствор	Ослабление или усиление окраски	Направление смещения равновесия
1			
2			
3			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что изучает химическая кинетика и для чего она служит?
2. Какие факторы необходимы для вступления в химическую реакцию реагирующих частиц?
3. Дайте определение скорости химической реакции. Как выглядит график, отражающий зависимость скорости элементарной реакции вида $P + G \leftrightarrow Q$ от: 1) концентрации реагента *G*; 2) концентрации продукта реакции *Q*?
4. Как читается первая формулировка закона действия масс?

5. Какой смысл имеет константа скорости реакций? От чего зависит и от чего не зависит этот параметр?

6. Приложим ли закон действия масс к сложным (многостадийным) реакциям? Ответ поясните на примере.

7. Укажите, когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

8. Что называют молекулярностью и порядком химических реакций? Всегда ли они одинаковы?

9. Как определяют молекулярность и порядок сложных реакций? Поясните ответ на примере.

10. Какие частицы называют «активными»? Дайте определение понятию «энергия активации».

Повышенный уровень

1. Как изменяется энергия активации в присутствии катализатора?

2. Что происходит с реагирующими частицами при нагревании?

3. Приведите формулировку правила Вант-Гоффа. Какая формула отражает математическую зависимость возрастания скорости с увеличением температуры?

4. Какой смысл имеет температурный коэффициент? Что означает, например, если $\gamma = 3$?

5. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45 ^{0}C реакция замедлилась в 30 раз. Ответ: $\gamma = 2{,}13$.

6. При 393 К реакция заканчивается за 25 мин. Через сколько минут эта реакция закончится при 443 К ($\gamma = 2{,}5$)? Ответ: 0,255 мин.

7. Какие химические реакции называют обратимыми? необратимыми? Приведите примеры таких реакций.

8. При каких условиях наступает химическое равновесие в обратимых системах?

9. Какой параметр называют константой равновесия? Как отражается её зависимость от констант прямой и обратной реакций?

10. От каких факторов зависит константа равновесия? от каких не зависит?

11. Почему в выражении константы равновесия концентрации веществ указаны в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам, а не экспериментально определяемым числам *x*, *y* и др.?

12. Каким соотношением связана константа равновесия с энергией Гиббса?

13. Приведите формулировку принципа Ле Шателье. Какое практическое значение имеет этот принцип? Приведите примеры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —

ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 3. Электролитическая диссоциация

Цель работы: Изучение процесса электролитической диссоциации в водных растворах электролитов разной силы.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Распад электролитов на ионы при их растворении в воде называется протолизом.

Примечание. К процессам протолиза относят все химические взаимодействия, в которых участвуют ионы H_3O^+ и OH^-. Термин «диссоциация» устарел, вместо него рекомендуется применять – протолиз.

Основные положения теории протолиза (тогда–электролитической диссоциации) были разработаны в 1887 году шведским учёным Сванте Аррениусом.

Электролиты при растворении в воде подвергаются протолизу (распадаются или диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы.

Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду (катионы), а отрицательно заряженные – к аноду (анионы).

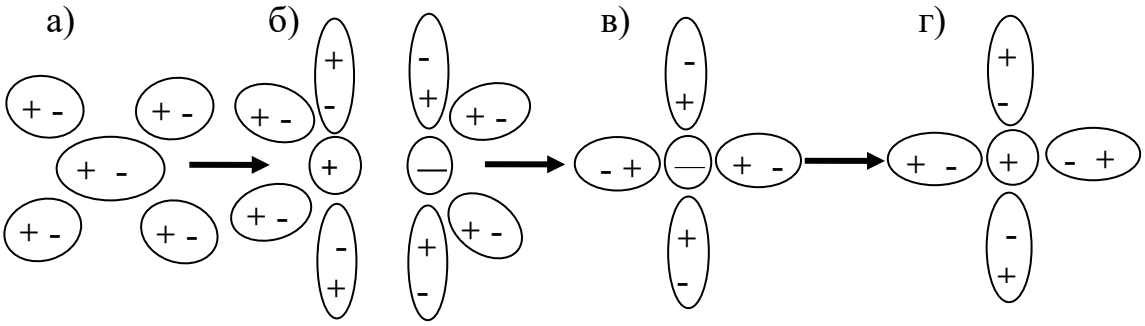
Процесс протолиза – процесс обратимый, т.е. параллельно распаду молекул на ионы идёт процесс соединения ионов в молекулы.

Например: $CuSO_4 \leftrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

Сульфат меди в водном растворе распадается на катион Cu^{2+} и анион SO_4^{2-}.

Механизм протолиза (диссоциации) был разработан русским химиком И. А. Каблуковым.

Главной причиной протолиза является взаимодействие молекул электролита с молекулами растворителя (воды). Молекула воды полярная, взаимодействуя с электролитом, вода ослабляет электростатические силы притяжения ионов в кристаллах и силы взаимодействия между атомами в соединениях с ковалентной связью, что и приводит к их протолизу (рисунок 2.1).



а) полярная молекула в начале гидратации;

б) переход полярной молекулы в ионную под действием диполей воды;

в) гидратированный анион;

г) гидратированный катион.

Рисунок 3.1 – Схема протолиза полярной молекулы

Образовавшиеся ионы окружены оболочкой из полярных молекул воды и являются гидратированными ионами. Они устойчивы и существуют в растворе независимо друг от друга.

Гидратированные ионы могут иметь как постоянное, так и переменное количество молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ион водорода H^+, удерживающий одну молекулу воды. В научной и учебной литературе его обозначают H_3O^+ (или OH_3^+) и называют ионом гидроксония.

Следует помнить, что ион H^+ в воде не существует, так как моментально реагирует с молекулой (молекулами!) воды и существует (в основном) только в виде ионов гидроксония:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+.$$

Сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты при растворении в воде полностью (или почти полностью) подвергаются протолизу – распадаются на ионы.

Примечание. Принято считать сильными электролитами все те соединения, которые распадаются более чем на 30%.

К ним относятся:

а) кислоты H_2SO_4 (только по первой ступени!), HNO_3, HCl, HI, HBr, $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$;

б) основания щелочных (NaOH, KOH, RbOH, CsOH, но не LiOH!) и щелочноземельных металлов ($Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ – но только по первой ступени!);

в) почти все растворимые соли.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично подвергаются протолизу. К слабым электролитам относят, например. следующие кислоты: HCN, HNO_2, HF, HClO, HCOOH, CH_3COOH, H_2CO_3, $H_2C_2O_4$, H_2S, H_2SO_3, H_2SiO_3, H_3BO_3 и др.; основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов), а также NH_4OH. К слабым электролитам относится также и вода.

Протолиз кислот:

$$а) H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4^- \ (100\%);$$

$$HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-};\ K_{a2}(H_2SO_4) = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 0{,}012;$$

$$б)\ HClO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + ClO_3^-;\ (100\%);$$

$$в)\ HBr + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Br^-;\ (100\%).$$

Протолиз многоосновных кислот ступенчатый, при этом число ступеней определяется основностью кислоты (это же относится и к многокислотным основаниям).

Протолиз оснований:

$$а)\ NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-;$$
$$б)\ KOH \leftrightarrow K^+ + OH^-;$$
$$в)\ Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaOH^+ + OH^-.$$

Протолиз солей:

Средние соли:

$$а)\ NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-;$$
$$б)\ KNO_3 \leftrightarrow K^+ + NO_3^-;$$
$$в)\ Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}.$$

Кислые соли:

$$K_2HPO_4 \leftrightarrow 2K^+ + HPO_4^{2-}.$$

Основные соли:

$$а)\ AlOH(NO_3)_2 \leftrightarrow AlOH^{2+} + 2NO_3^-;$$
$$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-;$$
$$б)\ Al(OH)_2NO_3^- \leftrightarrow [Al(OH)_2]^+ + NO_3^-;$$
$$[Al(OH)_2]^+ \leftrightarrow AlOH^{2+} + OH^-;$$
$$AlOH^{2+} \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-.$$

Комплексные соли:

$$а)\ K[Cr(OH)_4] \leftrightarrow K^+ + [Cr(OH)_4]^-;$$
$$[Cr(OH)_4]^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4OH^-;$$
$$б) Na_2[Zn(OH)_4] \leftrightarrow 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-};$$
$$[Zn(OH)_4]^{2-} \leftrightarrow Zn^{2+} + 4OH^-.$$

Количественно процесс протолиза можно охарактеризовать с помощью *степени протолиза* α, которая представляет собой отношение числа моль (n_x) подвергшихся протолизу молекул, к общему числу моль ($n_{общ}$) растворенных молекул:

$$\alpha, \% = \frac{n_x}{n_{общ}} \cdot 100. \quad (3.1)$$

Для сильных электролитов степень протолиза близка к единице (100 %). Для слабых электролитов, молекулы которых в основном находятся в растворе в молекулярном состоянии, α – малая величина.

Степень протолиза можно увеличить понижением концентрации растворенного вещества (таблица 2.1) или повышением температуры раствора.

Таблица 3.1. Зависимость степени протолиза уксусной кислоты от концентрации при 20°C

$C(CH_3COOH)$, моль/дм^3	0,1	0,01	0,001
α,%	1,4	4,2	12,4

Например, для уксусной кислоты:

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+;$$

$$\alpha(CH_3COOH), \% = \frac{[CH_3COO^-]}{C(CH_3COOH)} \cdot 100 = \frac{[H_3O^+]}{C(CH_3COOH)} \cdot 100 \cdot$$

Для характеристики слабых электролитов используются константы протолиза, которые являются частным случаем констант химического равновесия.

Процесс протолиза слабого электролита является равновесным, т.е. в системе протекают одновременно два сопряженных процесса: протолиз и моляризация. Например, для равновесного процесса азотистой кислоты с молекулами воды: 1) прямая реакция – процесс протолиза (распада) молекул HNO_2 на ионы; 2) обратная реакция – моляризация (связывание ионов H_3O^+ и NO_2^- в молекулы HNO_2)

$$HNO_2 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_2^-.$$

Количественно это равновесие характеризует константа протолиза HNO_2:

$$K_a(HNO_2) = \frac{[H_3O^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 5{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

Для многоосновных кислот существуют несколько констант протолиза, каждая из которых количественно характеризует соответствующую ступень протолиза.

Например:

$$H_2S + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-;$$
$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 1 \cdot 10^{-7};$$
$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + S^{2-};$$
$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}1 \cdot 10^{-13}.$$

Протолиз электролитов по первой ступени идет легче и, следовательно, величина константы протолиза первой ступени всегда больше величин констант протолиза последующих ступеней.

Константа протолиза так же, как и константа химического равновесия, является величиной постоянной при данной температуре и не зависит от концентрации вещества.

Зависимость между константой равновесия и степенью протолиза определяется законом разбавления Оствальда, например, для одноосновной кислоты (типа HA):

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 C(HA)}{1-\alpha} - \text{при}\ \alpha \geq 0{,}05\ (5\%)$$

или

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \alpha^2 C(HA) - \text{при}\ \alpha < 0{,}05\ (5\%)$$

Ионные уравнения – это форма записи, отражающая состояние веществ в растворе и результат их взаимодействия друг с другом.

При составлении ионных уравнений следует руководствоваться тем, что *слабые электролиты и малорастворимые вещества изображаются в виде молекул. Сильно растворимые электролиты, как полностью ионизированные, пишутся в виде ионов.*

В ионных уравнениях должно соблюдаться условие электронейтральности – *сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов правой части уравнения.*

Оборудование и материалы

1. Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4)=2$ моль/дм^3
2. Раствор соляной кислоты HCl с концентрацией C(HCl)=2 моль/дм^3
3. Индикатор фенолфталеин
4. Индикатор метилоранжевый
5. Лакмусовая бумага
6. Раствор NaOH с концентрацией C(NaOH) = 2 моль/дм^3
7. Дистиллированная вода
8. Пробирки
9. Ложечка
10. Раствор Na_2SO_4
11. Раствор $(NH_4)_2SO_4$
12. Раствор хлорида бария
13. Раствор силиката натрия
14. Раствор соляной кислоты
15. Раствор сульфата меди (+2)
16. Раствор ацетата натрия CH_3COONa
17. Карбонат кальция (мел) $CaCO_3$
18. Раствор сульфата хрома
19. Раствор едкого натра

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.

12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.

13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

19. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Налейте в три пробирки по 1-2 $см^3$ раствора кислоты, щелочи и воды. Добавьте в каждую пробирку индикатор (см. табл. 3.2.1). Обратите внимание на цвет индикаторов в различных средах: кислой, щелочной, нейтральной.

Таблица 2.2 Цвет индикаторов в различных средах

Индикатор	Среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Метилоранжевый	розовый	оранжевый	желтый

Опыт 2. В две пробирки налейте по 1-2 $см^3$ растворов: в одну – Na_2SO_4, в другую – $(NH_4)_2SO_4$. В каждую из пробирок прибавьте по такому же объему раствора хлорида бария. Во всех пробирках образуется осадок белого цвета. Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Для того чтобы определить какая из образовавшихся солей труднорастворима, посмотрите таблицу растворимости химических соединений. В вышерассмотренном примере эта соль – сульфат бария.

Опыт 3. Налейте в пробирку 2 $см^3$ раствора силиката натрия, добавьте такое же количество соляной кислоты. Что произошло? Напишите молекулярное, полное ионное и краткое ионное уравнения данной реакции. Обратите внимание, что кремниевая кислота плохо растворима в воде.

Опыт 4. Налейте в пробирку 2 $см^3$ раствора сульфата меди (+2). Добавьте раствор щелочи (NaOH или KOH). Что вы наблюдаете? Напишите молекулярное уравнение реакции. Пользуясь таблицей растворимости, определите, какое из двух образовавшихся соединений, выпадает в осадок. Напишите полное и краткое ионные уравнения. Осадок сохраните для опыта 5.

Опыт 5. В пробирку с осадком гидроксида меди (полученного в предыдущем опыте) добавьте несколько $см^3$ раствора соляной кислоты. Осадок растворился (если осадок не растворился, то встряхните пробирку). Напишите молекулярное, полное и краткое ионные уравнения.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2 $см^3$ раствора ацетата натрия CH_3COONa и добавьте немного разбавленной соляной кислоты (или серной). Появился запах, присущий молекулам уксусной кислоты. При составлении ионного уравнения не забывайте, что уксусная кислота – слабый электролит.

Опыт 7. В небольшом количестве воды взболтайте щепотку растертого в порошок мела и прилейте немного раствора соляной кислоты. Какой газ при этом выделится?

Вспомните, что угольная кислота очень неустойчива, разлагается с выделением пузырьков углекислого газа.

Напишите молекулярное, краткое и полное ионные уравнения.

Опыт 8. а) Налейте в пробирку 2-3 $см^3$ раствора сульфата хрома и добавьте по каплям раствор едкого натра (до образования осадка). Образовался осадок гидроксида хрома (+3), отметьте цвет осадка. Напишите молекулярное, полное и краткое ионные уравнения реакций.

б) Образовавшийся осадок взболтайте и разделите на две части. К одной части добавьте 2-3 $см^3$ соляной кислоты, а ко второй – 2-3 $см^3$ концентрированного раствора щелочи.

Обратите внимание, что осадок в обеих пробирках растворился. Вспомните, что гидроксид хрома (+3) обладает амфолитными свойствами, взаимодействуя как с кислотами, так и с

щелочами. При этом во втором случае образуется комплексная соль. Какая? Напишите её формулу.

По указанию преподавателя можно провести аналогичные реакции с участием гидроксидами алюминия или цинка, которые также обладают амфолитными свойствами.

Составьте молекулярные, полные и краткие уравнения соответствующих реакций.

Опыт 9. Пользуясь выставленными на лабораторном столе реактивами, осуществить реакцию, выраженную следующим ионным уравнением:

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow .$$

Напишите молекулярное уравнение реакции.

Опыт 10. Пользуясь полученным в опыте 9 осадком гидроксида железа (+3), осуществить реакцию, которую описывает следующее ионное уравнение:

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O .$$

Написать несколько молекулярных уравнений реакций, применяя при этом такие кислоты, которым бы соответствовали растворимые соли Fe^{+3}

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 3.2 по следующей форме:

Таблица 3.2. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что такое электролитическая диссоциация?
2. Электролиты и не электролиты.
3. Кто из химических соединений является электролитом?

Повышенный уровень

1. Напишите молекулярные, полные и краткие ионные уравнения реакций взаимодействия:
а) карбоната калия с соляной кислотой;
б) азотистой кислоты с гидроксидом натрия;
в) карбоната магния с азотной кислотой;
г) гидрокарбоната натрия с едким натром;
д) гидроксида алюминия с едким натром;
е) соляной кислоты с силикатом натрия.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 4. Протолиз солей

Цель работы: Изучение процесса гидролиза солей.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к образованию слабодиссоциирующих веществ (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением pH раствора, называется протолизом.

Протолизу подвергаются соли, образованные слабым основанием или слабой кислотой.

Слабые электролиты в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся:

а) кислоты – H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, H_3PO_4, HNO_2, H_3BO_3, HClO, HCN, HF, CH_3COOH и др.;

б) все основания металлов (кроме щелочей), а также NH_4OH. К слабым электролитам относится также вода.

Сильные электролиты:

а) кислоты – H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$;

б) основания щелочных и щелочноземельных металлов, кроме $Mg(OH)_2$, $Be(OH)_2$.

Составим таблицу солей, образованных различными (как слабыми, так и сильными) кислотами и основаниями.

Таблица 4.1 Протолиз различного типа солей

Соли, образованные			
слабыми кислотами и сильными основаниями	слабыми основаниями и сильными кислотами	слабыми кислотами и сильными основаниями	сильными кислотами и сильными основаниями
I	II	III	IV
Na_2CO_3, K_2S, Na_2SO_3	$AlCl_3$, $CuSO_4$, $MgCl_2$	Al_2S_3, NH_4CN, $Cr_2(CO_3)_3$	KCl, Na_2SO_4, KNO_3
pH>7	pH<7	pH≈7	pH=7

Растворы вышеуказанных солей имеют различную реакцию: щелочную, кислотную или нейтральную. Это объясняется тем, что ионы, образующиеся при распаде этих солей, различным образом взаимодействуют с водой.

Протолиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой

Рассмотрим процессы, протекающие при протолизе карбоната натрия. Na_2CO_3 – соль слабой двухосновной угольной кислоты и сильного однокислотного основания NaOH. Запишем уравнение протолиза этой соли:

$$Na_2CO_3 \xleftrightarrow{H_2O} 2Na^+ + CO_3^{2-}.$$

Примечание. Протолизу ионов (гидролизу) всегда предшествует процесс протолиза (диссоциации) соли.

Образующиеся карбонат-ионы взаимодействуют с молекулами воды, при этом образуются анионы HCO_3^-, а не молекулы H_2CO_3, так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3. Поэтому при обычных условиях протолиз карбоната натрия практически протекает по первой ступени.

Ионно-молекулярное уравнение протолиза CO_3^{2-} по первой ступени:

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-; pH > 7.$$

В молекулярной форме:

$$Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH\ .$$

Ионно-молекулярное уравнение протолиза HCO_3^-:

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-; pH > 7.$$

В молекулярной форме:

$NaHCO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + NaOH$ – практически не протекает!

В растворе появляется избыток ионов OH^-, поэтому водный раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию.

Количественно процессы протолиза солей характеризуют константы ($К_{пр}$) и степень ($\alpha_{пр}$) протолиза, а глубину протекания протолиза – изменение реакции среды (pH).

Констаты протолиза солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, вычисляют по формулам следующего вида

$$K_{\text{пр}_i} = \frac{K_w}{K_{a_i}}, \tag{4.1}$$

где K_{np_i} – константа протолиза по i-ступени;

K_{a_i} – i-я константа протолиза образующейся сопряженной кислоты.

Степень протолиза:

$$\alpha^2_{np} + \alpha_{np} \cdot \frac{K_{np_i}}{C^2} - \frac{K_{np_i}}{C^2} = 0, \tag{4.2}$$

где С – концентрация соли, моль/дм^3.

Формулу (4.2) применяют тогда, когда степень протолиза превышает 0,05 (5%).

При $\alpha_{\text{пр}i} < 0{,}05$ (5%):

$$\alpha_{np} \approx \sqrt{\frac{K_{np_i}}{C}}. \tag{4.3}$$

Концентрацию гидроксид-ионов, определяющих глубину протекания протолиза, можно рассчитать по уравнению:

$$[OH^-]_i \approx \sqrt{K_{\text{пр}_i} C}. \tag{4.4}$$

Применим, например, формулы (3.1) – (3.4) для количественной оценки процессов протолиза по первой и второй ступеням карбоната натрия при $C(Na_2CO_3) = 0{,}1$ моль/дм^3.

Для первой ступени:

$$K_{\text{пр}_1}(CO_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a_2}(H_2CO_3)} = \frac{10^{-14}}{4{,}6 \cdot 10^{-11}} = 2{,}17 \cdot 10^{-4};$$

$$\alpha_{np1} \approx \sqrt{\frac{K_{np_1}}{C}} \approx \sqrt{\frac{2{,}17 \cdot 10^{-4}}{0{,}1}} \approx 0{,}0466\ (\approx 4{,}66\%);$$

$$[OH^-]_1 \approx \sqrt{K_{\text{пр}_1} C} = \sqrt{2{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1} = 4{,}66 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3};$$

$$pOH = -\lg[OH^-]_1 = -\lg 4{,}66 \cdot 10^{-3} = 2{,}33;\ \ \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11{,}67.$$

Для второй ступени вычислим только константу протолиза:

$$K_{\text{пр}_2}(CO_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a_1}(H_2CO_3)} = \frac{10^{-14}}{4{,}5 \cdot 10^{-7}} = 2{,}22 \cdot 10^{-8}.$$

Соотношение первой и второй констант протолиза карбонат-иона (≈ 10 000)

$$\frac{K_{\text{пр}_1}(CO_3^{2-})}{K_{\text{пр}_2}(CO_3^{2-})} = \frac{2{,}17 \cdot 10^{-4}}{2{,}22 \cdot 10^{-8}} \approx 1{,}0 \cdot 10^4$$

позволяет расчетом доказать, что протолиз CO_3^{2-} фактически протекает только по первой ступени.

Протолиз солей, образованных сильной кислотой и слабым основанием

Рассмотрим протолиз соли $CuSO_4$. Сульфат меди – соль слабого двукислотного основания $Cu(OH)_2$ и сильной двухосновной кислоты H_2SO_4.

Первичный процесс – протолиз (диссоциация) соли:

$$CuSO_4 \xleftarrow{H_2O} Cu^{2+} + SO_4^{2-}.$$

Затем ионы меди реагируют с молекулами воды, то есть идёт протолиз ионов – вторичный процесс. Катионы меди с молекулами воды образуют катионы основной соли $CuOH^+$.

Ионно-молекулярное уравнение протолиза Cu^{2+} по первой ступени:

$$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow CuOH^+ + H_3O^+;\ pH < 7$$

или в молекулярной форме:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \leftrightarrow (CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Так как в растворе присутствует кислота, то его pH < 7.

Выпадение осадка гидроксида меди (+2) не происходит, так как ионы $CuOH^+$ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $Cu(OH)_2$.

$$CuOH^+ + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2 + H_3O^+;\quad pH < 7$$

или в молекулярной форме:

$(CuOH)_2SO_4 + 2H_2O \leftrightarrow 2(CuOH)_2 + H_2SO_4$ – реакция практически не идет.

Итак, в обычных условиях протолиз сульфата меди протекает практически только по первой ступени.

Формулы, позволяющие количественно оценить процессы протолиза катионов соответствующим слабым основаниям:

$$K_{\text{пр}\,i} = \frac{K_w}{K_{bi}}, \tag{4.5}$$

где K_{np_i} – константа протолиза по i-ступени;

K_{bi} – константа протолиза по i-ступени сопряженного основания.

Степень протолиза:

$$\alpha^2_{np} + \alpha_{np} \cdot \frac{K_{np_i}}{C^2} - \frac{K_{np_i}}{C^2} = 0, \tag{4.6}$$

где С – концентрация соли, моль/дм^3.

Формулу (3.6) применяют тогда, когда степень протолиза превышает 0,05 (5%).

При $\alpha_{\text{пр}i} < 0{,}05$ (5%):

$$\alpha_{np} \approx \sqrt{\frac{K_{np_i}}{C}}. \qquad (4.7)$$

Концентрацию катионов гидроксония, определяющих глубину протекания протолиза, можно рассчитать по уравнению:

$$[H_3O^+]_i \approx \sqrt{K_{\text{пр}_i} C}. \qquad (4.8)$$

Протолиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой

Рассмотрим как протекает протолиз ацетата аммония. CH_3COONH_4 – соль слабой этановой кислоты и слабого основания – NH_4OH. Уравнение протолиза этой соли имеет следующий вид:

$$CH_3COONH_4 \xleftarrow{H_2O} CH_3COO^- + NH_4^+.$$

Далее ионы CH_3COO^- и NH_4^+ подвергаются протолизу – реагируют с молекулами воды:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH$$

или в молекулярной форме

$$CH_3COONH_4 + H_2O \leftrightarrow CH_3COOH + NH_4OH.$$

При протолизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, реакция раствора зависит от степени протолиза образующихзся продуктов – кислоты (типа HA) и основания (типа KtOH). Если протолиз основания KtOH преобладает над протолизом кислоты HA, то концентрация ионов OH^- больше концентрации H_3O^+ – среда щелочная, если наоборот – $[H_3O^+] > [OH^-]$, то кислая.

В данном случае, поскольку степени протолиза уксусной кислоты ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) и гидроксида аммония ($K_b = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$) приблизительно одинаковы, то pH среды будет приблизительно равен семи.

Следует помнить, что соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, протолизу не подвергаются.

Например, хлорид натрия NaCl – соль сильной кислоты HCl и сильного основания NaOH. Ионы, образующиеся в результате диссоциации этой соли, не образуют с водой слабых электролитов. Поэтому в обычных условиях равновесие протолиза молекул воды в таких растворах не нарушается и концентрация ионов гидроксония и гидроксид-ионов остаётся такой же, как у чистой воды – pH = 7.

Полный протолиз

Рассмотрим, какие продукты образуются при смешивании растворов $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3. Нитрат алюминия подвергается протолизу по катиону, а карбонат калия - по аниону:

$$Al(NO_3)_3 \xleftarrow{H_2O} Al^{3+} + 3NO_3^-$$

$$Al^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H_3O^+$$

$$AlOH^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H_3O^+$$

$$Al(OH)_2^+ + 2H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3\downarrow + H_3O^+$$

$$K_2CO_3 \xleftarrow{H_2O} 2K^+ + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-.$$

Если растворы находятся в одном сосуде, то идёт взаимное усиление протолиза каждой соли, так как образующиеся ионы H_3O^+ и OH^- связываются с образованием слабого электролита – воды. При этом протолитическое равновесие смещается вправо, а протолиз каждой соли протекает до конца.

Ионно-молекулярное уравнение протолиза:

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow.$$

В молекулярной форме:

$$2Al(NO_3)_3 + 3K_2CO_3 + 3H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow + 6KNO_3.$$

Другими примерами таких пар ионов являются:

1. Cr^{3+} и S^{2-}
2. Al^{3+} и S^{2-}
3. Cr^{3+} и CO_3^{2-}
4. Fe^{3+} и CO_3^{2-}
5. NH_4^+ и SiO_3^{2-} и др.

Оборудование и материалы

1. Раствор индикатора
2. Дистиллированная вода
3. Пробирки
4. Раствор Na_2CO_3
5. Раствор $AlCl_3$
6. Раствор NaCl
7. Раствор хлорида аммония
8. Раствор сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$
9. Раствор фосфата натрия Na_3PO_4
10. Раствор $(NH_4)_2S$
11. Раствор сульфата алюминия
12. Раствор сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$
13. Раствор раствора соды Na_2CO_3

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
20. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. В четыре пробирки налейте по 2-3 см^3: в первую – дистиллированной воды, во вторую – раствора Na_2CO_3 или K_2CO_3, в третью – раствора $AlCl_3$ или $Al_2(SO_4)_3$, в четвёртую – NaCl или KCl. В каждую пробирку поместите по маленькому кусочку индикаторной бумаги. Предварительно изучите изменение окраски индикаторов в различных средах. Сравните цвет индикатора в растворах солей с его окраской в воде.

Составьте ионно-молекулярные и молекулярные реакции протолиза соответствующих солей. Заполните таблицу 4.2.

Опыт 2. Налейте в пробирку 3 см^3 раствора хлорида аммония. Добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Отметьте цвет раствора. Красный цвет раствора указывает на кислую среду, т.е. в растворе имеются свободные ионы гидроксония. Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза соли NH_4Cl.

Опыт 3. Налейте в пробирку 2-3 см^3 раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Как изменился цвет индикатора? Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза данной соли, учитывая, что в случае протолиза многозарядных катионов образуются катионы основных солей.

Опыт 4. Налейте в пробирку 2-3 см^3 раствора фосфата натрия Na_3PO_4 и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. В какой цвет окрасился лакмус? Какова среда раствора? Каково значение pH раствора? Составьте ионное и молекулярное уравнения протолиза фосфата натрия, учитывая, что в результате образуется гидрофосфат натрия. Дальнейший протолиз (по второй и третьей ступени) возможен лишь в случае очень разбавленных растворов и при повышенной температуре. Напишите ионные и молекулярные уравнения протолиза фосфата натрия по второй и третьей ступени. Рассчитайте значения констант протолиза ($K_{пр1}$, $K_{пр2}$ и $K_{пр3}$), степени протолиза ($\alpha_{пр1}$, $\alpha_{пр2}$ и $\alpha_{пр3}$) и $[H_3O^+]$ для каждой ступени, считая $C(Na_3PO_4) = 0{,}1$ моль/дм^3.

Опыт 5. Налейте в пробирку 2-3 см^3 раствора $(NH_4)_2S$ и добавьте 1-2 капли раствора лакмуса. Какой цвет приобрёл раствор? Синий цвет лакмуса показывает, что среда в растворе щелочная. Обратите внимание на запах раствора. Чем пахнет раствор $(NH_4)_2S$? Запишите ионное и молекулярное уравнения протолиза сульфида натрия. Протолиз этой соли идёт как по первой, так и по второй ступени:

$$NH_4^+ + S^{2-} + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + HS^-$$

$$NH_4^+ + HS^- + H_2O \leftrightarrow NH_4OH + H_2S$$

$K_b(NH_4OH) = 1{,}8\cdot10^{-5}$; $K_{a1}(H_2S) \approx 1{,}0\cdot10^{-7}$; $K_{a2}(H_2S) \approx 1{,}0\cdot10^{-13}$.

Исходя из значений констант протолиза для NH_4OH и H_2S, сделайте вывод о характере среды.

Если нагреть раствор данной соли (прокипятить), то протолиз становится необратимым, так как при нагревании аммиак и сероводород уходят из сферы реакции, смещая равновесия в сторону образования продуктов протолиза.

Опыт 6. Налейте в пробирку 2 см^3 раствора сульфата алюминия и добавьте 2 см^3 сульфида натрия. Обратите внимание на цвет выпавшего осадка и запах. Запишите ионное и молекулярное уравнения протолиза смеси растворов $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2S.

Опыт 7. Налейте в пробирку 2 см^3 раствора сульфата хрома $Cr_2(SO_4)_3$ и туда же добавьте 2 см^3 раствора соды Na_2CO_3. В результате полного протолиза выпадает осадок серо-зелёного цвета $Cr(OH)_3$ и выделяются пузырьки углекислого газа CO_2. Составьте ионное и молекулярное уравнения протекающих процессов.

Содержание отчета

Опыт 1.

Таблица 4.2 Результаты эксперимента

№	Формула вещества	Цвет индикатора	Реакция среды
1			
2			
3			
4			

Полученные данные в опытах 2-7 зафиксируйте в таблице 4.5 по следующей форме:
Таблица 4.3. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Что называется протолизом?
2. Какие соли подвергаются протолизу?

Повышенный уровень

3. Приведите примеры четырёх типов солей, образованных сильными или слабыми кислотами и основаниями.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 5. Произведение растворимости

Цель работы: изучение условий выпадения и растворения осадков и влияние ПР электролитов на их способность к переосаждению.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Часто в химических реакциях приходится иметь дело с равновесиями, которые устанавливаются в гетерогенных системах. Такой системой является, например, насыщенный раствор, соприкасающийся с осадком растворимого вещества. Осадок и насыщенный раствор – различные фазы гетерогенной системы.

Если какую-нибудь труднорастворимую соль, например AgCl, привести в соприкосновение с водой, то ионы Ag^+ и Cl^-, из которых построены кристаллы соли, испытывая притяжение со стороны блуждающих диполей воды, будут отрываться от поверхности кристаллов и в виде гидратированных ионов будут переходить в раствор, но наряду с процессом растворения будет проходить и сопряжённый процесс – кристаллизация. Ионы Ag^+ и Cl^-, сталкиваясь при движении с поверхностью кристаллов AgCl и испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решётки, дегидратируются и оседают на поверхности кристаллов. Скорость кристаллизации возрастает по мере увеличения концентрации раствора. Когда скорости процессов растворения и кристаллизации становятся равны друг другу, то в гетерогенной системе раствор – осадок наступает подвижное равновесие.

Получившийся раствор называется насыщенным, так как в нём содержится предельное для данной температуры количество растворённого вещества. В насыщенном растворе AgCl устанавливается следующее равновесие:

$$AgCl \quad \xleftrightarrow{H_2O} \quad Ag^+ + Cl^-$$

твёрдая фаза насыщенный раствор

Применяя к этому равновесию закон действия масс и учитывая, что концентрация твёрдой фазы не входит в выражение константы равновесия, можно записать:

$$K = [Ag^+][Cl^-].$$

Это уравнение показывает, что в *насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эту величину называют произведением растворимости и обозначают ПР*.

Например, для малорастворимого AgCl:

$$ПР(AgCl) = [Ag^+][Cl^-],$$

где $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ – равновесные концентрации, выраженные в моль/дм^3.

Равновесная концентрация любого иона функционально связана с другим параметром системы – активностью, например, для иона Ag^+:

$$a_{Ag^+} = f_{Ag^+}[Ag^+].$$

Коэффициент пропорциональности *f*, называемый коэффициентом активности, характеризует степень отклонения системы от идеальной за счет электростатических взаимодействий ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация высока) ионами. В идеальной системе $a_A = [A]$, так как коэффициент активности равен единице *(f = 1)*. Это означает, что электростатические взаимодействия отсутствуют.

Величина коэффициента активности *зависит от заряда и ионной силы*, создаваемой всеми ионами электролитов, присутствующих в растворе:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i z_i^2 . \qquad (5.1)$$

где I – ионная сила;

$[C_i]$ – равновесная концентрация иона;

z_i – его заряд.

Нетрудно установить, что ионная сила раствора бинарного электролита (тип AB) всегда будет равна молярной концентрации электролита – $\mu = C(AB)$; для тринарного (тип A_2B или AB_2) – $\mu = 3C(A_2B)$ или $\mu = 3C(AB_2)$; для тетранарного (тип A_3B) – $\mu = 6C(A_3B)$.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно теоретически оценить по формулам Дебая – Хюккеля:

$$-\lg f_i = Az_i^2\sqrt{I},\ \text{если}\quad I < 0{,}01; \tag{5.2}$$

$$-\lg f_i = \frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}},\ \text{если}\quad I < 0{,}1. \tag{5.3}$$

Здесь A и B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 20 °С A ≈ 0,5 (точнее 0,509) и B ≈ 0,3); a — расстояние максимального сближения ионов; эти величины обычно приводятся в справочных таблицах. Поскольку колебания в значениях a не слишком сказываются на конечном результате, рекомендуется брать постоянное значение a = 3 A^0. Следовательно,

$$-\lg f_i = \frac{0{,}5z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}. \tag{5.4}$$

Коэффициент активности индивидуального иона нельзя измерить экспериментально, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного заряда. Экспериментально можно определить лишь средний коэффициент активности $f_\pm$ электролита A_mB_n, который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов f_A и f_B, соотношениями:

$f_\pm = \sqrt{f_A f_B}$ – для бинарного электролита AB;

$f_\pm = \sqrt[m+n]{f_A^m f_B^n}$ – для электролита типа A_mB_n.

Средний коэффициент активности можно рассчитать и теоретически, используя формулы Дебая – Хюккеля

$$-\lg f_\pm = Az_Az_B\sqrt{I},\ \text{если}\quad I < 0{,}01;$$

$$-\lg f_\pm = \frac{Az_Az_B\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}},\ \text{если}\quad I < 0{,}1$$

Здесь a, A и B имеют те же значения, что и в формулах (4.3) и (4.4), поэтому

$$-\lg f_\pm = \frac{0{,}5z_Az_B\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}. \tag{5.5}$$

Для более точного расчета коэффициентов активности (при I > 0,1) применяют уравнение Дэвиса, которое позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил 0,2 – 0,5 с погрешностью, не превышающей 10%. Уравнение Дэвиса для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид:

$$-\lg f_i = \frac{0{,}5z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}1z_i^2 I, \tag{5.6}$$

а для среднего коэффициента активности электролита A_mB_n

$$-\lg f_\pm = \frac{0{,}5z_Az_B\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}1z_Az_B I. \tag{5.7}$$

Для более высоких ионных сил (0,5 – 0,8) рекомендуют применять уравнение Дэвиса следующего вида:

$$-\lg f_i = 0{,}5z_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I\right), \tag{5.8}$$

а для среднего коэффициента активности электролита A_mB_n

$$-\lg f_\pm = 0{,}5z_Az_B\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I\right). \tag{5.9}$$

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов при разных ионных силах и средние коэффициенты активности для растворов электролитов разной концентрации, рассчитанные по формулам Дебая-Хюккеля, приводятся в справочниках. Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями:

1 Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса ионов примерно равны. Поэтому в справочниках приводятся иногда усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух-, трех- и четырехзарядных ионов.

2 Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов полагают равными единице.

3 Очень разбавленные растворы электролитов, например, насыщенный раствор малорастворимого электролита, можно считать идеальными.

Часто при расчетах сложных равновесий коэффициенты активности принимают равными единице. Такое допущение оправдано по ряду причин.

Во-первых, величины коэффициентов активности, найденные по формулам Дебая – Хюккеля, могут в этих случаях оказаться очень далекими от истинных.

Во-вторых, влияние химических факторов на равновесие гораздо больше, чем электростатических сил, поэтому пренебрежение последними при расчетах сложных равновесий не вносит ощутимую погрешность в результаты.

Если молекула труднорастворимого вещества диссоциирует с образованием нескольких одинаковых ионов, например:

$$Pb_3(PO_4)_2 \xleftrightarrow{H_2O} 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-};$$

то при вычислении произведения растворимости этого соединения концентрации соответствующих ионов возводятся в степени равные их стехиометрическим коэффициентам:

$$ПР(Pb_3(PO_4)_2) = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2.$$

В общем случае, для малорастворимого сильного электролита типа Kt_xAn_y, протолиз растворимой части которого протекает по схеме:

$$Kt_xAn_y \xleftrightarrow{H_2O} xKt^{y+} + yAn^{x-}, \qquad (5.10)$$

выражение для ПР будет иметь вид

$$ПР(Kt_xAn_y) = [Kt^{y+}]^x[An^{x-}]^y. \qquad (5.11)$$

Связь параметра ПР с величиной растворимости Kt_xAn_y отражается формулой:

$$S_M(Kt_xAn_y), \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}(Kt_xAn_y)}{x^x y^y}} \qquad (5.12)$$

или

$$S_m(Kt_xAn_y), \frac{\text{г}}{\text{дм}^3} = \sqrt[x+y]{\frac{\text{ПР}(Kt_xAn_y)}{x^x y^y}} \cdot M(Kt_xAn_y). \qquad (5.13)$$

Зная значение ПР, можно предвидеть возможность перехода растворённого вещества в осадок или наоборот – переход осадка в раствор.

Если произведение концентраций ионов растворённого вещества ($ПК_и$) меньше значения его ПР, то выпадения осадка не будет. Такой раствор называется ненасыщенным, и в нём ещё может идти растворение данного вещества. В насыщенном растворе $ПК_и$ = ПР. Когда произведение концентраций ионов растворённого вещества становится больше значения произведения растворимости, то выпадает осадок.

Таким образом, например, для AgCl:

а) в ненасыщенном растворе $ПК_и = [Ag^+][Cl^-] < ПР_{AgCl}$;

б) в насыщенном растворе $ПК_и = [Ag^+][Cl^-] = ПР_{AgCl}$;

в) в перенасыщенном растворе $ПК_и = [Ag^+][Cl^-] > ПР_{AgCl}$.

Ненасыщенный раствор какого-либо электролита можно сделать насыщенным и даже перенасыщенным, прибавляя к нему электролит, содержащий одноименные ионы. Например, если к ненасыщенному раствору AgCl приливать HCl или KCl, то мы тем самым будем увеличивать

концентрацию ионов хлора, что приводит к увеличению $ПК_и$. В тот момент, когда $ПК_{AgCl}$ станет больше его ПР ($1{,}56 \cdot 10^{-10}$), произойдет выпадение осадка AgCl.

Для растворения осадка труднорастворимого электролита необходимо уменьшить концентрацию его ионов в растворе для того, чтобы величина его $ПК_и$ стала меньше ПР. Этого можно добиться, связывая один из ионов труднорастворимого вещества с ионом добавляемого реактива в слабодиссоциирующее или летучее соединение.

Растворимось осадка малорастворимого электролита увеличивается также при наличии в его насыщенном растворе посторонних ионов – это явление называют *солевым эффектом*. Так, например, увеличивается растворимость осадка $BaCO_3$ при внесении в его насыщенный раствор некоторого количества соли $NaNO_3$ или KBr и др. Возрастание растворимости малорастворимых осадков сильных электролитов в присутствии посторонних ионов объясняется увеличением ионной силы раствора.

Итак, растворение осадка может происходить:

1) при образовании растворимого слабодиссоциирующего электролита:

$$Mg(OH)_2 \downarrow +2NH_4^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + 2NH_4OH$$

$$Fe(OH)_2 \downarrow +2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O.$$

2) при образовании газообразного соединения:

$$FeS \downarrow +2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S \uparrow$$

3) при образовании слабодиссоциирующего комплексного иона:

$$AgCl \downarrow +2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

4) при окислительно-восстановительных процессах:

$$CuS \downarrow +4H^+ + 2NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + 2NO + SO_2 + 2H_2O$$

5) при наличии посторонних ионов.

Оборудование и материалы

1. Раствор аммиака (концентрация раствора аммиака равна 0,1 моль/дм^3)
2. Раствор хлорида аммония, $C(NH_4Cl)$ = 0,1 моль/дм^3
3. Раствор хлорида магния с молярной концентрацией $C(MgCl_2)$ = 0,1 моль/дм^3.
4. Кристаллический иод
5. Микрошпатель
6. Насыщенный раствор иодида калия
7. Хлорид кальция ($C(CaCl_2)$ = 0,1 моль/дм^3
8. Раствор карбоната и сульфата натрия
9. Децимолярный раствор HCl
10. Раствор Na_2S
11. Соль цинка с молярной концентрацией последней 0,1 моль/дм^3
12. Саствор HCl, C(HCl) = 2 моль/дм^3
13. Раствор уксусной кислоты
14. Раствор сульфида натрия ($C(Na_2S)$ = 0,1 моль/дм^3)
15. Децимолярный раствор $CuSO_4$ и $FeSO_4$
16. Соляная кислота (C(HCl) = 0,1 моль/дм^3).
17. Раствор нитрата свинца, $C(Pb(NO_3)_2)$ = 0,1 моль/дм^3,
18. Раствор сульфата и сульфида натрия с концентрациями $C(Na_2SO_4) = C(Na_2S)$ = 0,1 моль/дм^3
19. Раствор хромата калия

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.

5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.

6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.

7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.

8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.

9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.

10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.

11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.

12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.

13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

21. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. В две пробирки внести по 1 $см^3$ раствора аммиака (концентрация раствора аммиака равна 0,1 моль/$дм^3$). В одну пробирку добавить 2 $см^3$ воды, в другую 2 $см^3$ раствора хлорида аммония, $C(NH_4Cl)$ = 0,1 моль/$дм^3$. После этого в обе пробирки внести по 1 $см^3$ раствора хлорида магния с молярной концентрацией $C(MgCl_2)$ = 0,1 моль/$дм^3$. Обратить внимание на то, что осадок выпадает только в пробирке, где нет хлорида аммония.

Опыт 2. В две пробирки внести по 1 микрошпателю кристаллического иода. В первую пробирку добавить 2-3 $см^3$ воды, во вторую столько же насыщенного раствора иодида калия. Убедиться, что иод мало растворяется в воде, но хорошо растворяется в иодиде калия.

Опыт 3. В двух пробирках получить осадки карбоната и сульфата кальция действием на раствор хлорида кальция ($C(CaCl_2)$ = 0,1 моль/$дм^3$), растворами карбоната и сульфата натрия. В обе пробирки добавьте децимолярный раствор HCl. Заметьте, что происходит растворение только карбоната кальция.

Опыт 4. В двух пробирках получить осадки ZnS действием раствора Na_2S на раствор соли цинка с молярной концентрацией последней 0,1 моль/$дм^3$. В одну пробирку добавить 0,1 моль/$дм^3$ раствор HCl до растворения осадка, в другую такой же объём 0,1 моль/$дм^3$ раствора уксусной кислоты. Убедиться, что в уксусной кислоте сульфид цинка не растворяется.

Опыт 5. В двух пробирках получить осадки CuS и FeS взаимодействием раствора сульфида натрия ($C(Na_2S)$ = 0,1 моль/$дм^3$), с децимолярными растворами $CuSO_4$ и $FeSO_4$. В обе пробирки добавить одинаковые объёмы раствора соляной кислоты ($C(HCl)$ = 0,1 моль/$дм^3$).

Опыт 6. В одной пробирке получить осадок $PbSO_4$, в другой – осадок PbS действием на раствор нитрата свинца, $C(Pb(NO_3)_2)$ = 0,1 моль/$дм^3$, растворами сульфата и сульфида натрия с концентрациями $C(Na_2SO_4)$ = $C(Na_2S)$ = 0,1 моль/$дм^3$ соответственно. В обе пробирки добавить одинаковый объём 0,1 моль/$дм^3$ раствора хромата калия и тщательно перемешать. Отметить изменение цвета осадка в одной из пробирок.

Содержание отчета

Опыт 1. Написать уравнения образования $Mg(OH)_2$ в молекулярном и ионном виде. Доказать расчётом возможность выпадения в осадок $Mg(OH)_2$ только в отсутствии NH_4Cl, используя значение ПР($Mg(OH)_2$).

Опыт 2. Убедиться, что иод мало растворяется в воде, но хорошо растворяется в иодиде калия. Чем это объяснить? Составить уравнение реакции взаимодействия иода с KI в ионном и молекулярном виде.

Опыт 3. Как, применяя понятие ПР и зная условия растворения осадков, объяснить наблюдаемое явление? Составить уравнения реакции растворения $CaCO_3$ в HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 4. Объяснить, почему ZnS растворяется только в соляной кислоте, учитывая малую растворимость и летучесть H_2S. Составить уравнения взаимодействия между ZnS и HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 5. Отметить растворение только FeS и объяснить это, используя значение ПР для FeS и CuS. Составить уравнения взаимодействия между FeS и HCl в ионном и молекулярном виде.

Опыт 6. Объясните происходящее, пользуясь значениями ПР для PbS, $PbSO_4$ и $PbCrO_4$. Составить уравнения соответствующих реакций в ионном и молекулярном виде.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1. Сформулируйте понятие «произведение растворимости». Для какого типа соединений оно применимо? Приведите примеры.
2. Напишите уравнения процессов протолиза для следующих соединений: $CaCO_3$, Ag_2CrO_4, $Al(OH)_3$. Как будут выглядеть соответствующие им выражения произведений растворимости? Найдите их значения в справочнике и запишите.
3. Что такое активность? Ионная сила раствора? Приведите формулы для их расчета.

Повышенный уровень

1. Как связаны ПР и растворимость малорастворимых сильных электролитов? Отобразите эту связь на примере Ag_3AsO_4.
2. Перечислите условия растворения осадков малорастворимых веществ. Как можно, например, растворить осадок $Zn(OH)_2$?
3. Какое явление называют «солевым эффектом»? Приведите примеры.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Лабораторная работа 6. Растворы

Цель работы: Освоить методику приготовления растворов заданной концентрации. Освоить ареометрический метод измерения плотности растворов. Усвоить понятия абсолютной и относительной погрешностей измерений.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов, а также продуктов их взаимодействия. Например, водный раствор серной кислоты содержит: воду (растворитель), гидратированные ионы $HSO_4^-\cdot xH_2O$, $H^+\cdot xH_2O$ и $SO_4^{-2}\cdot xH_2O$.

Способы выражения концентрации растворов

Важнейшей характеристикой растворов является их концентрация – масса или количество вещества, содержащиеся в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Массовая доля вещества X – масса вещества m(X) (в г), содержащаяся в 100 г раствора:

$$\omega(X),\% = \frac{m(X)}{m_{p-pa}} \cdot 100 \qquad (6.1)$$

Моляльная концентрация – количество моль вещества n(X), содержащееся в одном килограмме (или в 1000 г) растворителя:

$$C_m(X),\ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} = \frac{n(X)}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)m_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \qquad (6.2)$$

Молярная концентрация – количество моль вещества n(X), содержащееся в одном $дм^3$ (или в 1000 $см^3$) растворителя:

$$C_M(X),\ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \qquad (6.3)$$

Молярная концентрация количества эквивалента (нормальность или эквивалентная концентрация) – количество моль эквивалента вещества X, содержащееся в одном $дм^3$ (или в 1000 $см^3$) растворителя:

$$C(\frac{1}{z_x}X),\ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{n(\frac{1}{z_x}X)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000\ , \qquad (6.4)$$

где $n(\frac{1}{z_x})$ и $M(\frac{1}{z_x})$ – количество моль эквивалента вещества (в моль-экв) и его эквивалентная масса (г/моль) соответственно.

Примечание. Число Z_x называют *эквивалентным числом* или *числом эквивалентности* – $Z_x \geq 1$. Значение Z_x определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество. Так, в частности, для веществ, участвующих в ОВ-реакциях, эквивалентное число Z_B для восстановителя равно числу электронов, которое он отдает, а для окислителя – числу электронов, которое он принимает. Например, для аниона MnO_4^- в зависимости от характера реакции Z_x может быть равно 5, 3, 1, например:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 5H_2O$; $Z_x = 5$; $Э(MnO_4^-) = 1/5$ моль;

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$; $Z_x = 3$; $Э(MnO_4^-) = 1/3$ моль;

$MnO_4^- + 1e^- \rightarrow MnO_4^{-2}$; $Z_x = 1$; $Э(MnO_4^-) = 1/1$ моль.

Следовательно, в этих реакциях эквивалент окислителя MnO_4^- соответственно равен 1/5, 1/3 и 1 моль.

Необходимо всегда помнить, что значение эквивалента любого вещества X не превышает единицы, т. е. $Э(X) \leq 1$.

Определение эквивалентных чисел неодинаково для обменных и ОВ-реакций.

В обменных реакциях эквивалентное число определяют по стехиометрии реакции. Если для реакции вида:

$\nu_A A+\nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$ (8.5)

на один моль вещества А требуется ν_B/ν_A моль вещества В, то $Z_A= \nu_B/\nu_A$.

Полезно знать, что *для одноосновных кислот* (типа HF, HCl, HBr, HI, HNO_2, RCOOH и др.) и *однокислотных оснований* (типа NH_4OH, LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH и др.) *эквивалент всегда равен один моль*.

Для полиосновных кислот и поликислотных оснований величины эквивалентов зависят от типа реакций.Так для реакции:

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

$Z (H_2SO_4) = 2$, а эквивалент серной кислоты – $Э(H_2SO_4) = ½$ моль, так как на один моль H_2SO_4 требуется 2 моль (два эквивалента!) КОН.

Для реакции:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O$$

$Z(H_2SO_4) = 1$, а эквивалент серной кислоты – $Э(H_2SO_4) = 1$ моль, так как с один моль ***H_2SO_4 реагирует 1 моль (один эквивалент!) КОН.***

Мольная доля – отношение количества моль вещества N(X) к общему числу моль всех веществ $N_\Sigma(X_i)$, составляющих раствор:

$$\alpha(X) = \frac{N(X)}{N_\Sigma(X_i)}. \quad (6.5)$$

Титр раствора вещества Х – масса вещества m(X) (в г), содержащаяся в одном $см^3$ раствора:

$$T(X),\ \frac{г}{см^3} = \frac{m(X)}{V_{р-ра}}. \quad (6.6)$$

Титр раствора вещества В по определяемому веществу Х – масса вещества m(X) (в г), соответствующая одному $см^3$ стандартного раствора вещества В:

$$T(B/X),\ \frac{г}{см^3} = \frac{m(X)}{V(B)_{р-ра}}. \quad (6.7)$$

Весьма важным параметром растворов является их плотность – отношение массы раствора (в кг) к объёму этого раствора:

$$\rho,\ \frac{кг}{м^3} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{V_{\text{р-ра}}}. \quad (6.8)$$

Примечание. В химии чаще применяют размерность плотности растворов в $г/см^3$.

Для проведения расчетов полезно знать формулу (8.10), связывающую количество моль эквивалента вещества Х с различными видами концентраций его растворов.

$$n(\frac{1}{z_x}X), моль = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)} = \frac{T(X)V(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)} = \frac{T(B/X)V(B)}{M(\frac{1}{z_x}X)} =$$

$$= \frac{C(\frac{1}{z}X)V(X)}{1000} = \frac{\omega(X),\%\rho_{\text{р-ра}}V(X)}{100M(\frac{1}{z_x}X)}. \quad (6.9)$$

При приготовлении растворов с различной массовой долей весьма полезным является так называемое правило смешения (или правило «креста»).

Схема «креста» имеет вид:

ω_1, % → m_1, г

ω_X, % (5.10)

ω_2, % → m_2, г,

где ω_1, % и ω_2, % – массовые доли исходных растворов;

m_1 и m_2 – массы исходных растворов (в г) после смешения которых, будет получен раствор с массовой долей ω_X, %.

Ионное произведение воды и pH растворов

Вода относится к очень слабым электролитам, и процесс её протолиза (распада или диссоциации) является обратимым. Равновесие в этом процессе смещено влево, в сторону образования молекул

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-. \quad (6.11)$$

Примечание. Протолизом называют процессы кислотно-основного взаимодействия, протекающие с участием растворителя (для водных растворов – это молекулы воды).

Константа протолиза воды при 22°С имеет следующее значение

$$K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}. \quad (6.12)$$

Так как протолиз воды весьма незначителен, то равновесную концентрацию молекул воды можно принять за постоянную величину, численно равную ее общей молярной концентрации, то есть считать, что $C(H_2O) \approx [H_2O]$ моль/дм^3.

Проведем расчет (при условии, что $\rho(H_2O) \approx 1$г/см^3 и $M(H_2O) = 18$ г/моль):

в 1 дм^3 воды содержится $n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000}{18} \approx 55{,}56$ моль – эта величина и есть молярная концентрация воды, то есть $C(H_2O) \approx 55{,}56$ моль/дм^3.

Представим (8.13) в следующем виде:

$$[H^+][OH^-] = K_p[H_2O]$$

Подставив в (8.14) известные величины, получим величину произведения концентраций ионов гидроксония и ионов гидроксида:

$$[H^+][OH^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14} = K_w. \quad (6.13)$$

Итак, произведение $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ для чистой воды и ее растворов, является величиной постоянной и называется *ионным произведением* воды (обозначается K_w).

С современной точки зрения не одна молекула воды H_2O, а её димер – H_4O_2 или $2H_2O$, подвергаясь протолизу (распадаясь), образует один катион гидроксония (H_3O^+) и один гидроксид-ион:

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

В чистой воде концентрация этих ионов равна и составляет $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ *моль / дм*^{3}.

В кислых растворах концентрация ионов гидроксония больше концентрации гидроксид-ионов: $[H_3O^+] > [OH^-]$.

В щелочных растворах, наоборот, концентрация ионов OH^- больше концентрации ионов водорода: $[H_3O^+] < [OH^-]$.

Однако произведение $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ в любом растворе (кислом и щелочном) является величиной постоянной.

Используя ионное произведение воды K_w, можно рассчитать:

а) концентрацию ионов гидроксония в растворах оснований

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}; \quad (6.14)$$

б) концентрацию гидроксид-ионов в кислом растворе.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}. \quad (6.15)$$

Используя величину K_w удается характеризовать кислотность и основность растворов по концентрации только ионов гидроксония.

Например:

а) в растворе соляной кислоты с C(HCl) = 0,1 моль/дм^3 (считая протолиз кислоты полным, то есть α(HCl) = 1) концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты, так как протолиз кислоты полный, следовательно:

$[H_3O^+]$ = 0,1 моль/дм^3 или $[H_3O^+] = 10^{-1}$ моль/дм^3;

б) в растворе с C(HCl) = 0,001 моль/дм^3 (α = 1)

$[H_3O^+] = 0{,}001 = 10^{-3}$ моль/дм^3.

в) в растворе щелочи, например, с молярной концентрацией C(NaOH) = 0,1 моль/дм^3, концентрация гидроксид-ионов равна концентрации щелочи, так как протолиз щелочи протекает полностью (α(NaOH) = 1). Следовательно, $[OH^-] = 0{,}1 = 10^{-1}$ моль/дм^3. Учитывая взаимную связь ионов $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$, появляется возможность характеризовать этот щелочной раствор по концентрации ионов $[H_3O^+]$:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ моль/дм}^3;$$

г) в 0,001 м растворе

$[OH^-] = 0{,}001 = 10^{-3}$ моль/дм^3;

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Для большего удобства характеристику реакции среды выражают не концентрацией водородных ионов, то есть величинами с отрицательными показателями степени, а так называемым водородным показателем pH.

pH – десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятых с обратным знаком: .

$$pH = -\lg[H^+] \quad (6.16)$$

или более современно

$$pH = -\lg[H_3O^+], \quad (6.17)$$

где $[H_3O^+]$ выражается в моль/дм^3.

Для описанных выше примеров (п. 13 а, б, в, г) pH соответственно равны: 1, 3, 13, 11.

Изменение $[H_3O^+]$ и pH в зависимости от кислотности или основности среды представлено в таблице 8.1.

Таблица 6.1 Зависимость $[H_3O^+]$ и pH от реакции среды

$[H_3O^+]$	10^0 10^{-1} 10^{-3} 10^{-4}	10^{-5} 10^{-6}	10^{-7}	10^{-8} 10^{-9} 10^{-10}	10^{-11} 10^{-12} 10^{-13} 10^{-14}
	Увеличение кислотности ←		7 нейтр среда	Увеличение основности →	
pH	0 1 2 3 4 Сильнокислая среда	5 6 Слабо-кислая среда		8 9 10 Слабо- щелочная среда	11 12 13 14 Сильно- щелочная среда

В чистой воде pH = 7.

В кислотной среде pH < 7.

В щелочной среде pH > 7.

Таким образом, чем больше концентрация ионов водорода $[H_3O^+]$, тем больше кислотность раствора, тем меньше величина pH.

Наоборот, чем меньше $[H_3O^+]$, тем больше основность раствора и больше величина pH.

Прологарифмируем уравнение ионного произведения воды (8.14) и, взяв логарифмы с обратным знаком, получим (при 22°C):

pH + pOH = 14

Откуда: pH = 14 – pOH и pOH = 14 – pH.

Вывод: количественную характеритику реакции среды вполне определяет значение её pH.

Оборудование и материалы

1. Раствор NH_4NO_3
2. Аммиачная селитра
3. Стеклянная воронка
4. Колбе на 100 $см^3$
5. Ареометр
6. Шпатель
7. Цилиндр ёмкостью 1,0 $дм^3$

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
22. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. Приготовление раствора нитрата аммония с массовой долей 10%

1 Рассчитать навеску NH_4NO_3, необходимую для приготовления 250 $см^3$ раствора с массовой долей $\omega(NH_4NO_3) = 10\,\%$.

2 Рассчитанную навеску NH_4NO_3 взвесить в бюксе на технических весах. Результаты взвешивания занести в табл. 5.2.

3 Навеску аммиачной селитры осторожно перенести с помощью сухой стеклянной воронки в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$.

4 Добавить к навеске в колбе 100 $см^3$ дистиллированной воды. Тщательно перемешать раствор до полного растворения NH_4NO_3. Долить колбу дистиллированной водой до кольцевой отметки по нижнему мениску.

5 Тщательно перемешать приготовленный раствор пяти - шестикратным переворачиванием колбы, поддерживая пробку.

6 Измерить плотность приготовленного раствора NH_4NO_3 с помощью ареометра. Для этого приготовленный раствор перелить в цилиндр ёмкостью 1,0 дм^3. Осторожно погрузить в раствор ареометр таким образом, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра и занял неподвижное положение. Снять показания плотности со шкалы ареометра и занести в табл. 6.2.

7 Рассчитать молярную концентрацию приготовленного раствора. Расчётные данные и результаты измерений занести в табл. 6.2.

8 Опытное значение плотности раствора нитрата аммония ($\rho_{эксп}$) сравнить с теоретическим (таблица 8.3)(рассчитанным $\rho_{теор.}$).

9 Рассчитать абсолютную $\Delta_{абс.}$(г/см^3) и относительную погрешность ω (%) измерения плотности приготовленнго раствора.

Таблица 6.3 Плотность водного раствора нитрата аммония NH_4NO_3

Концентрация			ρ, г/см^3	Концентрация			ρ, г/см^3
ω, %	моль/дм^3	г/дм^3		ω, %	моль/дм^3	г/дм^3	
1	0,1252	10,023	1,002	18	2,415	193,3	1,074
2	0,2514	20,12	1,006	20	2,705	216,5	1,083
4	0,5071	40,58	1,015	24	3,299	264,1	1,100
6	0,7668	61,38	1,023	28	3,912	313,2	1,119
8	1,0300	82,50	1,031	35	5,033	402,9	1,151
10	1,2980	103,9	1,0397	40	5,873	470,1	1,175
12	1,5710	125,7	1,048	50	7,656	612,8	1,226
14	1,8480	147,9	1,057	55	8,602	688,5	1,252
16	2,1290	170,4	1,065				

Содержание отчета

Таблица 6.2 Результаты эксперимента

Масса бюкса, $m_б$, г	$m_б$ + навеска, г	Масса навески, $m_н$, г	C(NH_4NO_3), моль/дм^3	$\rho_{эксп.}$, г/см^3	$\rho_{табл}$, г/см^3	Δабс., г/см^3	Δотн., %

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Из каких компонентов состоят водные растворы следующих веществ: Na_3PO_4, K_2SO_3, $NaNO_3$? Ответ дать с учетом процессов протолиза ионов.

2 Для чего применяют ареометр? Какова последовательность операций при замере плотности жидкости?

Повышенный уровень

1 Плотность и титр растворов имеют одинаковую размерность (г/см^3). В чем различие этих параметров?

2 Приведите алгоритм взвешивания твёрдых веществ.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN

978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 7. Комплексные соединения

Лабораторная работа 7. Комплексные соединения

Цель работы: изучение комплексных соединений и их химических свойств.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Химические связи осуществляются за счёт обобщения не спаренных электронов или передачи электронов одним из атомов, вступающих в связь другому. В результате такого взаимодействия образуются устойчивые конфигурации, имеющие на валентной оболочке электронный октет. Устойчивость подобной структуры объясняется сходством в строении с инертными газами. Соединения, получающиеся подобным образом, называются бинарными.

Многие атомы или ионы, образующие бинарные соединения, могут являться донорами электронов для других атомов, групп атомов или молекул, не имеющих электронного октета. Полученные таким путём сложные молекулы называются комплексными соединениями или соединениями высшего порядка. Например, в состав комплексного соединения $K_2[PtCl_6]$ входят ионы K^+ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Центральный атом платины со степенью окисления +4, вокруг которого группируются (координируются) другие атомы, называется комплексообразователем.

Присоединяющиеся к нему ионы Cl^- называются лигандами (или аддендами).

Некоторые лиганды и их названия:

H_2O – аква; NH_3 – аммин; O^{2-} – оксо; OH^- – гидроксо; CN^- – циано; SCN^- – родано; NO_2^- – нитро; SO_3^{2-} – сульфито; NH_2OH – гидроксиламин; F^- – фторо; Cl^- – хлоро; Br^- – бромо; I^- – йодо.

Число лигандов, присоединённых к комплексообразователю, называют координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. К.ч. (Pt^{+4}) = 6.

Ионы K^+ – внешняя координационная сфера (противоион); $[PtCl_6]^{2-}$ – внутренняя координационная сфера. Её заряд(точнее, степень окисления x) определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов: $x([PtCl_6]^{2-}) = +4 +(-1)\cdot 6 = -2$.

Если внутренняя координационная сфера имеет положительный заряд, то она называется комплексным катионом, если отрицательный – комплексным анионом. Имеется ряд соединений, в которых внутренняя координационная сфера не несёт заряда – нейтральные комплексы. Примеры указанных типов комплексных соединений:

1) катионные – $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl \xleftrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$;

$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \xleftrightarrow{H_2O} [Cr(H_2O)_4Br_2]^+ + Br^-$;

$[Ni(H_2O)_6]SO_4 \xleftrightarrow{H_2O} [Ni(H_2O)_6]^{2+} SO_4^{2-}$;

2) анионные – $K_3[Fe(CN)_6] \xleftrightarrow{H_2O} 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$;

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4] \xleftrightarrow{H_2O} 2NH_4^+ + [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$;

$Na_3[AlF_6] \xleftrightarrow{H_2O} 3Na^+ + [[AlF_6]^{3-}$;

3) нейтральные (неэлектролиты) – $[Cr(H_2O)_4PO_4] \xleftrightarrow{H_2O} \times$;

$[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] \xleftrightarrow{H_2O} \times$;

$[Pd(NH_2OH)_2Cl_2] \xleftrightarrow{H_2O} \times$.

Примечание. Комплексы анионного типа также ещё называют ацидокомплексными, так как при первичном протолизе они отщепляют комплексный анион.

Алгоритмы названий комплексных соединений: 1) катионные комплексы – сначала называют внешнюю сферу, а затем в родительном падеже приводят названия лигандов внутренней сферы и русское название комплексообразователя с указанием его степени окисления арабскими цифрами, например:

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ – хлорид триамминхлороплатины (+2);

$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$ –бромид тетрааквадибромохрома (+3);

$[Ni(H_2O)_6]SO_4$ – сульфат гексаакваникеля (+2);

2) название анионных комплексов начинают с внутренней сферы – название лигандов и латинского комплексообразователя с окончанием *-ат*, затем – русское название катиона внешней сферы, например:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (+3) калия;

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ – дигидроксотетрахлороплатинат (+4) аммония;

$Na_3[AlF_6]$ – гексафтороалюминат натрия;

3) в нейтральных комплексах вначале называют лиганды (с учетом алфавита), затем следует русское название комплексообразователя без указания его степени окисления (последняя однозначно может быть определена с учетом электронейтральности комплекса), например:

$[CrPO_4(NH_3)_3]$ – триамминфосфатхром;

$[Rh(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триамминтринитророди́й;

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триамминтринитрокобальт.

Связь между внешней и внутренней сферой имеет ионный характер, связь во внутренней сфере – координационный (донорно - акцепторный, семиполярный).

Внутренняя координационная сфера для комплексов катионного и анионного типов условно отделяется от внешней сферы квадратными скобками.

Существуют соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ – гексацианохромат (+3) гексаамминкобальта (+3);

$[Cr(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (+3) гексаамминхрома (+3);

$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ – амминтрихлороплатинат (+2) триамминхлороплатины (+2).

Соли некоторых металлов, особенно в концентрированных растворах, способны реагировать между собой, образуя комплексные соединения – *аутокомплексы*:

$AuCl_3 + AuCl_3 \leftrightarrow Au[AuCl_6]$ – гексахлороаурат (+3) золота (+3) ;

$CdI_2 + CdI_2 \leftrightarrow Cd[CdI_4]$ – тетрайодокадмат (+2) кадмия.

Различают первичный и вторичный протолиз комплексных соединений. Первичный протолиз – отщепление внешней сферы, обычно протекает по типу сильных электролитов. Например, для комплексов:

$K_2[PtCl_6] \xleftrightarrow{H_2O} 2K^+ + [PtCl_6]^{2-}$;

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \xleftrightarrow{H_2O} [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-.$$

Степень первичного протолиза для разбавленных растворов комплексных соединений обычно 100 % или близка к этой величине.

Вторичному протолизу подвергаются комплексные ионы. При этом их степень протолиза весьма мала. Распад протекает по типу слабых электролитов. Тип протолиза – ступенчатый, который описывается уравнением закона действия масс.

Количественно процессы протолиза комплексных ионов характеризуется константой нестойкости ($К_{нест}$) или обратной ей величиной – константой устойчивости ($К_{уст}$).

Различают константы протолиза ступенчатые и общие. Ступенчатые константы связаны с отщеплением одного лиганда от комплексного иона или молекулы, а общие константы учитывают равновесные концентрации как лигандов, так и комплексообразователя, образующихся в ходе протолиза по всем ступеням.Например, протолиз комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ протекает в четыре ступени:

$$1)\ [Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест4} = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}][NH_3]}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 1{,}07 \cdot 10^{-2};$$

$$2)\ [Cu(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест3} = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}][NH_3]^2}{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]} = 1{,}86 \cdot 10^{-3};$$

$$3)\ [Cu(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrow [CuNH_3]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест2} = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}][NH_3]^3}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 4{,}68 \cdot 10^{-4};$$

$$4)\ [CuNH_3]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест1} = \frac{[[Cu]^{2+}][NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)]^{2+}]} = 1{,}02 \cdot 10^{-4}.$$

Суммарное уравнение протолиза внутренней координационной сферы выражается общим уравнением:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xleftrightarrow{4H_2O} [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3.$$

Значение общей константы нестойкости определяется произведением всех ступенчатых констант нестойкости. Например, для иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ общая константа нестойкости будет иметь вид:

$$K_{нест}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = K_{нест1} \cdot K_{нест2} \cdot K_{нест3} \cdot K_{нест4} =$$

$$= \frac{[Cu(H_2O)_4]^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]} = 9{,}51 \cdot 10^{-13}.$$

Примечание. Ступенчатый протолиз иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в водных растворах представлен в виде, который отвечает *принципу сохранения постоянства координационного числа комплексообразователя.* Доказано, что при отрыве от комплексного иона лиганда его место занимают молекулы воды:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+} + NH_3$$

В итоге процесс должен завершиться образованием тетрааквакомплекса $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Чем больше величина константы нестойкости (или меньше константа устойчивости), тем менее устойчиво данное комплексное соединение.

Протолиз комплексного иона во многих случаях доказывается с помощью чувствительных реактивов, обнаруживающих в растворе комплексного соединения ионы комплексообразователя и лигандов.

Например, ионы меди в комплексном соединении $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ можно обнаружить, прибавив к раствору этой соли раствор сульфида натрия:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2S = CuS\downarrow + 2NaCl + 4NH_3;$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{-2} = CuS\downarrow + 4NH_3$$

или путем связывания аммиака в более прочный комплекс – катионы аммония:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 4HCl \rightarrow CuCl_2 + 4NH_4Cl;$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+.$$

Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой, протолиз которой проходит практически полностью – это двойные соли, например:

$[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \xleftarrow{H_2O} K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O;$ алюмокалиевые квасцы

$[2NH_4(H_2O)_6][Fe(H_2O)_6](SO_4)_2 \xleftarrow{H_2O} 2NH_4^+ + Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O;$ соль Мора.

Теория валентных связей (ТВС) объясняет строение комплексных соединений возникновением донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами. Обычно донором электронной пары служит лиганд, акцептор – свободные орбитали комплексообразователя.

ТВС во многих случаях позволяет установить электронную и пространственную комплекса. Теория учитывает при этом характер валентных орбиталей центрального атома в его гибридном или негибридном состоянии.

Основные типы гибридных состояний комплексообразователя и соответствующие им пространственные структуры: *sp* – линейная ($[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_2]^+$); sp^3 – тетраэдрическая ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[NiCl_4]^{2+}$); d^2sp^3 ($[CoF_6]^{3-}$) или sp^3d^2 ($[Co(CN)_6]^{3-}$) – октаэдрическая. Квадратно-плоскостной структуре отвечает dsp^2-гибридизация, например, для комплексного иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Особо ценную информацию об электронном строении и геометрической структуре комплексообразователя имеют его магнитные свойства. Парамагнитные комплексы имеют в своём составе непарные электроны – они втягиваются в магнитное поле, а диамагнитные, в которых все электроны спарены, из магнитного поля выталкиваются.

Магнитный момент комплекса (μ) выражают в магнетонах Бора (один м. Б = $0{,}927 \cdot 10^{-20}$ эрг/гаусс), который может быть вычислен из формула вида:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \qquad (7.1)$$

где n – число не спаренных электронов в атоме или ионе комплексообразователя.

Экспериментальная информация о величинах магнитного момента позволяет судить о типе гибридизации центрального атома и о геометрии комплекса в целом.

Именно величины магнитных моментов для комплексов с координационным числом 6 позволили ввести понятия *внешнеорбитальной* $nsnp^3nd^2$ и *внутриорбитальной* $(n-1)d^2nsnp^3$ - гибридизации.

Внутриорбитальные комплексы – диамагнитны или низкоспиновые, содержат один или два неспаренных электрона ($[Co(CN)_6]^{3-}$ *и* $[PdCl_4]^{2-}$ – диамагнитны); внешнеорбитальные – высокоспиновые, включают 3 – 6 неспаренных электрона ($[CoF_6]^{3-}$ – $\mu_{эксп.} \approx 4{,}8$; 4 неспаренных электрона; $[MnCl_4]^{2-}$ – $\mu_{эксп.} \approx 5{,}95$; 6 неспаренных электронов).

ТВС убедительно поясняет строение карбонилов металлов с нулевой степенью окисления. Возбужденное состояние атома комплексообразователя может привести к спариванию *d*-электронов, например, у таких атомов как хром (… $3d^54S^14p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^64s^04p^0$), железо (… $3d^64S^24p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^84s^04p^0$), никель (… $3d^84S^24p^0 \xrightarrow{\Delta E} 3d^{10}4s^04p^0$). Отсюда понятно образование диамагнитных комплексов – карбонилов: $[Cr(CO)_6]$, $[Fe(CO)_5]$ *и* $[Ni(CO)_4]$ соотвественно.

Теория кристаллического поля (ТКП), в отличие от ТВС, учитывает электростатическое влияние лигандов на *d*-орбитали комплексообразователя, которое неодинаково из-за их разной пространственной ориентации.

Доказано, что d_z^2- и $d_{x^2-y^2}$- орбитали (d_γ- уровень) испытывают более сильное отталкивание под влиянием электростатического поля лигандов, чем орбитали d_{x-y}, d_{x-z}- и d_{y-z} (d_ε - уровень).

В октаэдрическом поле *d*-орбитали комплексообразователя приобретают два энергетических уровня: 1) с меньшей энергией d_ε – уровень, включающий три орбитали d_{x-y}, d_{x-z}- и d_{y-z}; 2) с более высокой энергией d_γ- уровень, содержащий две d_z^2- и $d_{x^2-y^2}$- орбитали.

Энергия расщепления (Δ) – разность между энергиями уровней d_γ- и d_ε, численная характеристика разного электростатического действия поля лигандов на пространственное распределение электронной плотности *d*-орбиталей комплексообразователя.

Величина Δ неодинакова для разных лигандов и зависит от их природы. Величина энергии расщепления, вызываемая разными лигандами, возрастает в следующем порядке:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^- < NO < CO,$$

т.е. каждый следующий лиганд создаёт более сильное поле, чем предыдущий. Приведенная последовательность называется *спектрохимическим рядом*.

Лиганды слабого поля располагаются в начале ряда, обладают весьма малой Δ. *d*-Орбитали комплексообразователя с такими лигандами заполняются в соответствии правилом Хунда (*абсолютная величина суммарного спина в подуровне должна быть максимальной*). При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается выше, чем величина Δ. Комплексы, содержащие лиганды слабого поля, всегда парамагнитны.

Лиганды сильного поля вызывают весьма значительную энергию расщепления. При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается меньше, чем величина Δ. Последовательность заполнения электронами *d*-уровня комплексообразователя следующая: сначала идет заполнение одиночными, затем – спаренными электронами орбиталей d_ε, после чего электронами заполняются d_γ-орбитали. Комплексные соединения, содержащие лиганды сильного поля, диамагнитны или являются низкоспиновыми.

ТКП объясняет окраску комплексных веществ с наличием у комплексообразователя вакантной орбитали на d_γ- подуровне. При переходе электрона с d_ε- на d_γ- подуровень энергия поглощаемого света (*E*) при этом адекватна энергии расщепления (Δ), что определяется следующим соотношением (для одного моль вещества):

$$\Delta, \text{ Дж/моль} = EN_A = h\nu N_A = hcN_A/\lambda = 0{,}1196/\lambda, \quad (6.2)$$

где $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро; $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; ν(см$^{-1}$) и λ(м) – частота и длина волны поглощаемого света соответственно.

Цвет – это зрительное ощущение электромагнитного излучения с длинами волн 400 – 760 нм (1 нм = 10^{-9} м). Если все падающие лучи отражаются, то вещество – бесцветное, если полностью поглощаются – черное. При избирательном поглощении ощущение цветности создают прошедшие или отраженные веществом лучи. Такой цвет называется дополнительным или наблюдаемым (см. табл. 9.1.35).

Метод молекулярных орбиталей (ММО) является самым универсальным при описании химической связи в комплексных соединениях. ММО учитывает взаимное влияние орбиталей как комплексообразователя, так и лигандов (в отличие от ТКП) при образовании химических связей в комплексах.

Таблица 7.1 Таблица цветности

Длина волн, Нм	Цвет	
	Спектральный	Наблюдаемый
400 – 435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435 – 480	Синий	Желтый
480 – 490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490 – 500	Сине-зелёный	Красный
500 – 560	Зеленый	Пурпурный
560 – 580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580 – 595	Желтый	Синий
595 – 605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605 – 730	Красный	Сине-зеленый
730 – 760	Пурпурный	Зеленый

ММО основывается на взаимодействии атомных орбиталей, приводящих к образованию многоцентровых молекулярных орбиталей, имеющих разные энергии. Образование связывающих молекулярных орбиталей ($\sigma^{св}$) идёт на нижних энергетических уровнях, разрыхляющих ($\sigma^{разр}$) – за счет верхних.

Между уровнями $\sigma^{св}$ и $\sigma^{разр}$ находятся уровни слабо связывающих, не связывающих и слабо разрыхляющих орбиталей (σ_z). Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

ММО основан на очень сложном математическом аппарате, что препятствует его широкому использованию.

Образование комплексов катионами

Присоединение лигандов к комплексообразователю может происходить посредством обобщения электронной пары, присоединяющейся группы (комплексы внедрения) или за счёт электростатических сил притяжения молекул, обладающих дипольным моментом (комплексы присоединения).

Молекулы и ионы, способные выполнять роль лигандов, по активности можно расположить в следующий ряд:

$$H_2O > NH_3 > NO_2^- > CN^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^-.$$

Если в качестве лигандов используются ионы, перечисленные выше, то получаются комплексные соединения типа двойных солей. Чем больше величина константы нестойкости, тем менее прочен комплекс и тем ближе по свойствам данный комплекс к двойной соли.

Комплексные соединения с водой и гидроксильнойгруппой в качестве лигандов

Известно, что безводный сульфат меди (медный купорос) $CuSO_4$ бесцветен, но при добавлении воды он приобретает синее окрашивание. Это происходит вследствие внедрения молекул воды внутрь кристаллической решётки соли и образования комплексного гидрата.

При действии щелочей на соли металлов (за исключением щелочных и щелочноземельных) образуются гидроксиды, легко растворимые в кислотах, а амфотерные основания способны также растворяться в щелочах, образуя комплексные ионы с соответствующим данному элементу координационным числом. Образование этих ионов в растворе можно рассматривать как процесс постепенного вытеснения воды из гидратного комплекса ионами гидроксила.

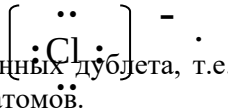
В зависимости от pH среды протолиз солей цинка протекает ступенчато. В кислых растворах, где pH<7 обнаруживаются ионы $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_3OH]^+$.

В нейтральных растворах, где pH = 7 образуется не имеющее заряда соединение $[Zn(H_2O)_2(OH)_2]$, которое легко теряет воду, превращаясь в $Zn(OH)_2$.

В щелочных растворах, где pH > 7 обнаруживаются ионы $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Образование приведённых выше соединений можно также рассматривать как ступенчатую потерю протонов молекулами воды в комплексе $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

Образование комплексных анионов

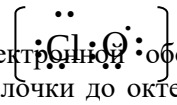
Многие кислородсодержащие кислоты также можно рассматривать как комплексные соединения. В качестве комплексообразователя выступает центральный атом кислоты, лигандами обычно являются атомы кислорода, а роль внешней сферы комплексного соединения выполняют ионы водорода. Рассмотрим это на примере кислот хлора.



Ион хлора имеет четыре электронных дублета, т.е. может являться донором электронов, пополняя электронные оболочки других атомов.

В зависимости от количества кислорода, присоединённого к иону хлора, может быть образовано 4 кислородсодержащих кислотных остатка.

При присоединении одного атома кислорода образуется гипохлорит- ион, электронное строение которого можно представить следующим образом



Атом кислорода на валентной электронной оболочке имеет 6 электронов, поэтому кислороду для заполнения электронной оболочки до октета не хватает двух электронов, а хлор, имея электронный октет, может служить донором электронов.

Кислород завершает свою электронную оболочку, оттягивая электронный дублет от хлора. Пара электронов, ранее принадлежащая хлору, становится общей для хлора и кислорода. Между ними возникает донорно-акцепторная связь, при этом донором электронов становится хлор, а акцептором – кислород.

Ввиду того, что к хлору присоединился нейтральный атом кислорода, заряд нового иона остался прежним.

Подобно образованию иона гипохлорита можно с ионом хлора связать два, три или четыре атома кислорода, используя при этом готовые электронные дублеты хлора.

Напишите формулы: а) хлорит-иона ClO_2^-; б) хлорат-иона ClO_3^-; в) перхлорат-иона ClO_4^-.

Степень окисления хлора равна соответственно +1, +3, +5 и +7, а координационные числа – 1, 2, 3, и 4.

Комплексные соединения в реакциях обмена

Для обнаружения в растворах различных ионов часто употребляют комплексные соединения. В частности, для обнаружения иона Fe^{+3} используют раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ – желтую кровяную соль; тест на открытие ионов железа (+2) проводят действием раствора красной кровяной соли – $K_3[Fe(CN)_6]$.

Оборудование и материалы

1. Раствор хлорида меди (+2)
2. Раствор сульфида натрия
3. Раствор аммиака
4. Раствор сульфида натрия
5. Раствор железоаммонийных квасцов $[NH_4Fe(SO_4)_2$
6. Раствор роданида калия или аммония (*KCNS* или NH_4CNS)
7. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$
8. Раствор NH_4CNS.
9. Раствор сульфата цинка
10. Раствор щёлочи
11. Раствор нитрата ртути (+2)
12. Раствор иодида калия
13. Раствора хлорида железа (+3)
14. Раствор желтой кровяной соли
15. Раствор кристаллического сульфата железа (+2)
16. пробирки

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

23. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. *Качественная реакция на ион меди.* В пробирку поместите 10 капель раствора хлорида (или сульфата) меди (+2) и по каплям добавляйте раствор сульфида натрия до образования осадка чёрного цвета.

Напишите молекулярное и ионное уравнение. Пробирку с осадком сохраните для опыта 3.

Опыт 2. Получите раствор комплексной соли – аммиаката меди. Для этого поместите в пробирку 10 капель раствора хлорида или сульфата меди и по каплям добавляйте раствор аммиака до образования зелёного осадка основного хлорида (сульфата) меди. Затем к продуктам реакции добавьте избыток аммиака до исчезновения осадка. Образовался аммиакат меди. Раствор комплексной соли оставьте для следующего опыта.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакций. Какова конфигурация комплексов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$? Опишите их магнитные свойства.

Опыт 3. Для обнаружения ионов меди Cu^{2+} в комплексной соли к полученному в опыте 2 аммиакату меди по каплям прибавляйте раствор сульфида натрия до образования чёрного осадка. Сравните полученный осадок с осадком, полученным в опыте 1.

Запишите молекулярное и ионное уравнения образования осадка.

Напишите уравнение первичного протолиза и уравнения всех ступенчатых процессов протолиза комплексного иона; запишите выражения констант нестойкости и обратных им констант устойчивости для всех ступеней протолиза. Как выглядит соотношение для общей константы аммиаката меди? Найдите нужную информацию в справочниках и выпишите её. Как можно объяснить окраску соединений Cu^{2+} с позиций ТКП?

Опыт 4. *Сравнение свойства комплексной и двойной соли*. В пробирку поместите 10 капель раствора железоаммонийных квасцов $[NH_4Fe(SO_4)_2]$, добавьте по каплям раствор роданида калия или аммония (*KCNS* или NH_4CNS). Появляется красное окрашивание, характерное для иона Fe^{3+} за счёт образования $Fe(CNS)_3$.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции. Какую часть видимого спектра поглощает раствор $Fe(CNS)_3$?

В другую пробирку поместите 10 капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и также по каплям добавьте равный объём NH_4CNS. Появилось ли красное окрашивание? Содержит ли раствор ионы Fe^{3+}?

Опыт 5. Приготовьте гидроксид цинка и переведите его в цинкат. Для этого к раствору сульфата цинка добавьте по каплям раствор щёлочи до появления осадка гидроксида цинка. К полученной смеси добавьте избыток щёлочи до полного растворения осадка. Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции образование гидроксида и цинката.

Опыт 6. Налейте в пробирку несколько капель нитрата ртути (+2) и добавьте по каплям раствор иодида калия до образования осадка.

Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции. К образовавшемуся осадку иодида ртути прибавьте избыток иодида калия до полного растворения иодида ртути. Образуется комплексная соль. Изобразите формулу полученной соли, зная, что степень окисления ртути равна (+2), а координационное число 4. Ионы йода – лиганды, ионы калия – противоионы и, следовательно, расположены во внешней координационной сфере.

Напишите молекулярное и ионное уравнение образования комплексной соли. Как ТВС объясняет электронную структуру комплексного иона $[HgI_4]^{2-}$? Какой тип гибридизации катиона Hg^{2+} в этом комплексе? Каковы магнитные свойства $[HgI_4]^{2-}$?

Опыт 7. *Тест на открытие железа (+3).* В пробирку поместите 10 капель раствора хлорида железа (+3), и по каплям добавляйте раствор желтой кровяной соли до образования голубого осадка берлинской лазури.

Опыт 8. *Тест на открытие железа (+2).* В пробирку поместите 10 капель растворённого в воде кристаллического сульфата железа (+2), прибавьте по каплям раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдается образование осадка характерного синего цвета (турнбуллева синь). Это соединение образуется в результате неполного замещения ионов калия в $K_3[Fe(CN)_6$ ионами железа (+2).

Примечание. Доказано, что турнбуллева синь и берлинская лазурь полностью идентичны и имеют одинаковые формулы.

Назовите, используя правила ИЮПАК, желтую и красную кровяную соль; изначально образующиеся соли при открытии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}; какой формулой описывается состав турнбуллевой сини и берлинской лазури? Дайте название этой соли. Как ТКП описывает электронные структуры $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$? Укажите их магнитные свойства.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 7.2 по следующей форме:

Таблица 7.2. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 . Какие соединения называют комплексными?

2 Чем объясняется их многообразие?

3 Почему трудно дать всеобъемлющее (очень полное, исчерпывающее) определение комплексным соединениям?

4 Кто автор координационной теории КС? Когда она появилась?

5 Из каких элементов состоят КС? Приведите примеры.

6 Какая связь называется донорно-акцепторной или координационной? Какой атом, молекула или ион является донором в комплексах $[Cr(CO)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AlH_4]^-$?

7 Как рассчитывается степень окисления комплексообразователя и заряд комплексного иона? Ответ поясните на примере комплексов вопроса 6.

8 На какие типы подразделяют комплексные соединения? Приведите по два примера таких соединений и дайте им названия.

9 Что такое координационное число комплексообразователя? Какие частицы называют лигандами? Ответ поясните на примерах.

Повышенный уровень

1 Чем оценивают прочность комплексов? Напишите выражения для констант нестойкости и констант устойчивости для комплексных ионов: $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NO_2)_2]^-$.

2 В чем отличие двойных солей от «типичных» комплексов?

3 Какие комплексные соединения относят к ацидокомплексам? Какие к аутокомплесам? Приведите примеры.

4 Как ТВС объясняет образование химической связи в комплексах?

5 Какие комплексы называют карбонилами? Объясните образование таких комплексов с позиции теории валентных связей.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции

Лабораторная работа 8. Окислительно-восстановительные

Цель работы: Изучение окислительно–восстановительных реакций. Уравнивание окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Теория окислительно-восстановительных реакций

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов, называются окислительно-восстановительными.

В простых веществах степени окисления атомов равны нулю. Для сложной молекулы сумма степеней окисления входящих в ее состав атомов также должна быть равна нулю; для иона – его заряду.

Окислением называется процесс отдачи атомом молекулой или ионом электронов:

$$Al - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+}$$

$$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$$

$$2Cl^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2 .$$

В процессе окисления происходит повышение степени окисления.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой:

$$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2+}$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^{-}$$

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+} .$$

При восстановлении степень окисления понижается.

В зависимости от способности отдавать или принимать электроны все вещества делятся на окислители и восстановители.

Окислители – это атомы, ионы или молекулы присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются.

Восстановители – это атомы, ионы или молекулы, которые отдают электроны. Во время реакции они окисляются.

Процессы окисления и восстановления всегда протекают параллельно, что можно выразить следующей схемой:

$$\text{Восстановитель } (B_1) - \bar{e} \leftrightarrow \text{окислитель } (O_1)$$

$$\text{Окислитель } (O_2) + \bar{e} \leftrightarrow \text{восстановитель } (B_2).$$

Следовательно, *окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления*. В этих реакциях общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу, присоединяемому окислителем.

При этом независимо от того переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

В ОВР окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах.

Эквивалентом окислителя (О) или восстановителя (В) называется такое количество их моль, которое присоединяет или отдает один моль электронов, что отражается следующими формулами:

$$Э(O), моль = \frac{1}{z_e} \text{ или } Э(B), моль = \frac{1}{z_e},$$

где z_e – число электронов, которое принимает окислитель *О* или отдает восстановитель *В*.

Мольная (или молярная) масса эквивалента окислителя *О* и восстановителя *В* выражается в г/моль и определяется из соотношений следующего вида:

$$1)\ \text{для окислителя} - M(\frac{1}{z_e}O), г/моль;\ \ 2)\ \text{для восстановителя} - M(\frac{1}{z_e}, B), г/моль.$$

Только в роли окислителя выступают частицы, имеющие максимально возможные степени окисления (например, для марганца – это (+7), для азота (+5) и т.д.); только восстановителя – с минимальной степенью окисления (для серы – это (–2), для азота – (-3) и т.д.).

Частицы, имеющие промежуточные степени окисления, могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Это обусловлено: химической природой реагента-партнёра; условиями и характером среды, в которых протекает ОВР.

Направленность ОВР определяется величинами значений стандартных потенциалов реагентов: окислитель *О* всегда имеет больший (по алгебраической величине) стандартный потенциал, чем восстановитель *В*.

Например, в кислой среде смешивают два вещества: $K_2Cr_2O_7$ и $NaNO_2$. Какое из этих веществ будет окислителем, какое – восстановителем?

Обратимся к справочным данным: $\varphi^0(Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+/2Cr^{+3} + 7H_2O) = 1{,}33$ *В;* $\varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O) = 0{,}78$ *В.*

Примечание. Рекомендуется использовать учебное пособие: Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М.: Высш. школа, 2002.

Так как $\varphi^0(Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+/2Cr^{+3} + 7H_2O) > \varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O)$, *то* окислителем будет являться $K_2Cr_2O_7$.

Количественной характеристикой глубины протекания ОВР является значение константы равновесия:

$$\lg K^p = \frac{\varphi^0(O) - \varphi^0(B)}{0{,}059} \cdot z_\Sigma, \qquad (8.1)$$

где $\varphi^0(O)$ и $\varphi^0(B)$ – стандартные потенциалы окислителя *О* и восстановителя *В* соответственно, В; Z_Σ – суммарное количество электронов, принимающих участие в данной ОВР.

Константа равновесия ОВР связана с потенциалом Гиббса (Дж/моль·К):

$$\Delta G^0 = -2{,}303\,RT \lg K^p \qquad (8.2)$$

Энергия Гиббса, в свою очередь, связана с ЭДС ($\Delta\varphi^0$) постоянной Фарадея (*F*) и числом электронов, участвующих в ОВР:

$$\Delta G^0, \text{ Дж/моль·К} = -n\Delta\varphi^0 F, \quad (8.3)$$

$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(O) - \varphi^0(B)$ – ЭДС окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях, В.

Для стандартных условий: T = 298,15 К ≈ 298,2 К; R = 8,314 Дж/моль·К; F = 96450 ≈ 96500 к/моль-экв, получим формулу удобную для расчетов:

$$\lg K^p_{298} = \frac{F}{2{,}303RT} = \frac{96500}{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}2} n\Delta\varphi^0 = 16{,}90\, n\Delta\varphi^0. \quad (8.4)$$

В условиях отличных от стандартных, окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) и ЭДС ОВР, протекающих в водных растворах, зависят от концентрации (точнее, активностей) участвующих в процессе ионов. Эта зависимость выражается формулой Нернста:

$$\varphi, \text{В} = \varphi^0_{\text{O/B}} + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[O]}{[B]}, \quad (8.5)$$

где $\varphi^0_{O/B}$ – стандартный потенциал реагента (окислители или восстановителя), В; [O] и [B] – концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/дм^3; z – число электронов в полуреакции для данного реагента.

Примечание. Следует всегда помнить, что концентрации всех участников ОВР в уравнении (7.5) являются молярными концентрациями ($C_M(X)$), а не молярными эквивалента ($C(1/z\ X)$).

На значение ОВП и на характер продуктов реакции достаточно сильное влияние оказывает pH раствора, в котором протекает ОВР. Например, при pH < 7 значение стандартного потенциала для системы:

$$\varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O) = 1{,}51\, B;$$

при pH = 7 – $\varphi^0(MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-) = 0{,}6\, B$;

pH >7 – $\varphi^0(MnO_4^- / MnO_4^{-2}) = 0{,}564\, B.$

Важнейшие восстановители: атомы металлов, водород, углерод, *CO, H_2S, H_2SO_3, $NaNO_2$, $Na_2S_2O_3$, HI, HBr, HCl, $FeSO_4$, $CrCl_3$, $MnSO_4$, NH_3*.

Важнейшие окислители: галогены, хлораты, кислород, озон (O_3), $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2MnO_4, H_2O_2, H_2SO_4 *(конц.)*, HNO_3, PbO_2.

Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

а) внутримолекулярные; б) диспропорционирования; в) межмолекулярные.

Внутримолекулярные ОВР – это такие реакции, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в составе одной молекулы, но являются при этом разными элементами:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2$$

$$2 \,|\, N^{+5} - 2e \leftrightarrow N^{+3}$$

$$1 \,|\, 2O^{-2} + 4e \leftrightarrow O_2.$$

Реакции диспропорционирования – ОВР, в ходе которых один из элементов, содержащейся в одной молекуле, одновременно и повышает, и понижает степень окисления:

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KClO + KCl + H_2O$$

$$1 \,|\, Cl_2 - 2e \leftrightarrow 2Cl^+$$

$$1 \,|\, Cl_2 - 2e \leftrightarrow 2Cl^-.$$

К диспропорционированию способны почти все частицы, имеющие промежуточную степень окисления.

Наиболее распространенны реакции третьего типа, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различную степень окисления:

$$5HCl + HClO_3 \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

$$_{1\,|}\, 2Cl^{+5} + 10e \leftrightarrow Cl_2^0$$

$$_{5\,|}\, 2Cl^{-} - 2e \leftrightarrow Cl_2^0 .$$

Оборудование и материалы

1. Раствор бромида натрия
2. Раствор бензола
3. Пробирки
4. Раствор йодной воды
5. Раствор кристаллов иодида калия
6. Перекись водорода
7. Кристаллов перманганата калия
8. Раствор Na_2SO_3
9. Раствор нитрита натрия
10. Раствор бихромата калия
11. Раствор бромной воды
12. Порошкообразная серы
13. Тиоцианат калия
14. Раствор соли железа (+3)
15. Раствор $SnCl_2$
16. Раствор сульфата меди $CuSO_4$
17. Железный гвоздь
18. Раствор перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $C(KMnO_4) = 0{,}02$ моль/дм^3.
19. раствора серной кислоты кислота H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4) = 2$ моль/дм^3.
20. Раствора щёлочи NaOH с концентрацией $C(NaOH) = 2$ моль/дм^3.
21. Раствора сульфита натрия Na_2SO_3 с концентрацией $C(Na_2SO_3) = 2$ моль/дм^3.
22. Раствора сульфата железа (II) FeSO4 с концентрацией C(FeSO4) = 2 моль/дм3.
23. Раствор азотной кислоты HNO_3,$\rho(HNO_3) = 1$, г/см^3
24. медная проволока
25. Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией $C(K_2Cr_2O_7) = 2$ моль/дм^3.
26. Раствора нитрита натрия $NaNO_2$ с концентрацией $C(NaNO_2) = 2$ моль/дм^3.

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.

10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.

11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.

12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.

13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.

14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.

15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.

16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.

24. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1. К раствору бромида натрия в пробирке прилейте немного хлорной воды и несколько капель бензола. Встряхните содержимое пробирки. Верхний слой окрасился в бурый цвет. Что является причиной окраски? Напишите уравнение реакции и составьте электронную схему изменения степеней окисления элементов. Определите ЭДС этой реакции.

Опыт 2. (Опыт проводить в вытяжном шкафу). В пробирку налейте 1 $см^3$ йодной воды и такой же объём бензола. Пробирку встряхните несколько раз. Обратите внимание на цвет верхнего бензольного слоя. Полученный раствор сохраните для сравнения.

В сухую пробирку насыпьте немного кристаллов иодида калия (осторожно!), по стенке пробирки прибавьте 2-3 капли раствора концентрированной серной кислоты. Выделяется газообразный продукт с запахом H_2S. К содержимому пробирки прилейте 1 $см^3$ бензола и осторожно встряхните несколько раз. Обратите внимание на окраску бензольного слоя. Сравните эту окраску с окраской, полученной вами при встряхивании йодной воды с бензолом.

Напишите уравнения реакций. Составьте ионно-электронную схему изменения степеней окисления атомов реагирующих веществ.

Опыт 3. К 2 $см^3$ раствора перманганата калия $KMnO_4$ добавьте равный объём разбавленной серной кислоты и перекиси водорода. Обратите внимание на изменение цвета в растворе. К отверстию пробирки поднесите тлеющую лучинку. Что при этом наблюдается? Какой газ выделяется?

Напишите уравнение данной реакции в молекулярной и ионной формах. Коэффициенты определите с помощью метода электронно-ионного баланса.

Опыт 4. (Опыт проводится в вытяжном шкафу). В сухую пробирку насыпьте несколько кристаллов перманганата калия и осторожно прилейте несколько капель разбавленного раствора соляной кислоты (1:1). Выделяется газ (осторожно!), понюхайте его.

Напишите уравнение данной реакции и составьте электронно-ионную схему изменения степеней окисления элементов, участвующих в реакции.

Опыт 5. В три отдельные пробирки внесите 1-2 $см^3$ раствора $KMnO_4$, а затем добавьте в эти пробирки равные объемы: в первую из них – раствор разбавленной серной кислоты, во вторую – воду, в третью – концентрированный раствор щелочи. После чего в каждую из пробирок прибавьте 1-2 $см^3$ раствора Na_2SO_3. Чем объяснить происшедшие изменения? Напишите полные уравнения ОВР, используя ионно-электронный метод. Оцените глубину протекания процессов в каждом случае. От чего зависит окислительная активность пермангант-иона?

Опыт 6. К двум $см^3$ раствора нитрита натрия прилейте равный объём раствора серной кислоты и добавьте по каплям небольшое количество раствора иодида калия. Обратите внимание на изменение цвета раствора.

Какое вещество выделилось? Составьте уравнение соответствующей реакции. Определите коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 7. Налейте в пробирку 1-2 $см^3$ раствора бихромата калия, добавьте к нему двойной объём разбавленной серной кислоты и 4-5 $см^3$ раствора нитрита натрия. Обратите внимание на изменение цвета раствора. Напишите молекулярное и ионное уравнения данной реакции. Подбор коэффициентов осуществите методом электронно-ионного баланса.

Опыт 8. К 2-3 $см^3$ бромной воды прилейте раствор щелочи до полного обесцвечивания раствора. Составьте электронно-ионное уравнение данной реакции и определите коэффициенты методом полуреакций.

Опыт 9. К 2-3 $см^3$ концентрированного раствора гидроксида натрия добавьте небольшое количество порошкообразной серы. Смесь кипятите до исчезновения серы. Составьте электронно-ионные схемы изменения степеней окисления реагирующих веществ. Напишите ионное и полное уравнения данной реакции. К какому типу ОВР относится данное превращение? Почему атомы серы способны к таким превращениям?

Опыт 10. К раствору (1-2 $см^3$) тиоцианата калия (или аммония) прибавьте такой же объём раствора соли железа (+3). Какой цвет полученного раствора? Затем к окрашенному раствору прибавляют по каплям до полного обесцвечивания раствор $SnCl_2$. Какие процессы происходят в растворах и почему? Рассчитайте ЭДС реакции восстановления Fe^{3+} ионами Sn^{2+}. Рассчитайте изменение энергии Гиббса ($\Delta G^0_{x.p.}$) и константу равновесия ($K^p_{x.p.}$) для этой реакции. Оцените глубину её протекания.

Опыт 11 В пробирку налейте 1-2 $см^3$ раствора сульфата меди $CuSO_4$ и опустите туда зачищенный с помощью наждачной бумаги железный гвоздь. Поставьте пробирку в штатив на 5 минут. Через 5 минут отметьте изменения поверхности железного гвоздя и занесите их в графу «Наблюдения».

Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и уравняйте ее по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель. Пользуясь рядом напряжений, укажите, какие металлы могут вытеснять медь из растворов её солей.

Опыт 12 В три пробирки налейте по 2-3 $см^3$ раствора перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $C(KMnO_4) = 0{,}02$ моль/$дм^3$.

- В первую пробирку добавьте 1-2 $см^3$ раствора серной кислоты кислота H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4) = 2$ моль/$дм^3$.
- Во вторую пробирку добавьте 1-2 $см^3$ дистиллированной воды.

В третью пробирку добавьте 1-2 $см^3$ раствора щёлочи NaOH с концентрацией C(NaOH) = 2 моль/$дм^3$.

Во все пробирки налейте по 3-4 $см^3$ раствора сульфита натрия Na_2SO_3 с концентрацией $C(Na_2SO_3) = 2$ моль/$дм^3$.

Отметьте изменение цвета растворов в каждой из пробирок с учетом зависимости окраски соединений марганца от его степени окисления: ион MnO_4^- имеет фиолетовую окраску, MnO_4^{2-} – зелёную, Mn^{2+} – слаборозовую, а при малой концентрации – бесцветную. Занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 13 В пробирку налейте 1-2 $см^3$ раствора перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $C(KMnO_4) = 0{,}02$ моль/$дм^3$, добавьте 1 $см^3$ раствора серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(H_2SO_4) = 2$ моль/$дм^3$ и прилейте 1 $см^3$ раствора иодида калия KI с концентрацией C(KI) = 2 моль/$дм^3$.

Зафиксируйте изменение цвета раствора и занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 14 В пробирку налейте 1-2 см3 раствора перманганата калия KMnO4 с концентрацией C(KMnO4) = 0,02 моль/дм3, добавьте 1 см3 раствора серной кислоты H2SO4 с концентрацией C(H2SO4) = 2 моль/дм3 и прилейте 1 см3 раствора сульфата железа (II) FeSO4 с концентрацией C(FeSO4) = 2 моль/дм3.

Зафиксируйте изменение цвета раствора и занесите наблюдения в графу «Выводы. Наблюдения». Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 15 В пробирку налейте 1-2 $см^3$ концентрированной азотной кислоты HNO_3,$\rho(HNO_3) = 1$, г/$см^3$.Опустите в пробирку зачищенную наждачной бумагой медную проволоку. Нагрейте пробирку на пламени газовой горелки и поставьте её в штатив на 5-10 минут.

Зафиксируйте выделение газа в пробирке, цвет выделяющегося газа и изменение цвета раствора. Занесите наблюдения в графу «Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 16 Налейте в пробирку 1 $см^3$ раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с концентрацией $C(K_2Cr_2O_7) = 2$ моль/$дм^3$. Добавьте в пробирку 2–3 $см^3$ серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией

$C(H_2SO_4)$ = 2 моль/дм^3 и 2–3 см^3 раствора нитрита натрия $NaNO_2$ с концентрацией $C(NaNO_2)$ = 2 моль/дм^3.

Зафиксируйте изменение цвета раствора. Занесите наблюдения в графу «Выводы. Наблюдения».

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций и уравняйте их по методу электронного баланса. Укажите окислитель и восстановитель.

Содержание отчета

Полученные данные зафиксируйте в таблице 8.1 по следующей форме:

Таблица 8.1. Результаты эксперимента

№ п/п	Реагенты	Химическая реакция	Наблюдения
1			
2			
3			
4			
5			

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Что называют степенью окисления? Как её обозначают и какие значения может она принимать? Ответ поясните на примерах.

2 Как определяется максимальная и минимальная степени окисления элементов?

3 Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Приведите примеры.

4 Какие реагенты называют восстановителями, какие – окислителями?

5 В чем суть метода полуреакций? Для каких систем он применим?

6 Как выражается константа равновесия реакции и что она выражает?

7 Как можно рассчитать константу равновесия? Приведите соответствующие формулы.

8 От каких факторов зависит протекание окислительно - восстановительных реакций?

9 Зависимость от каких параметров отражает уравнение Нернста?

Повышенный уровень

1 Как оценивают эквиваленты окислителя и восстановителя? В каких единицах они выражаются?

2 Что называют мольной массой окислителя и восстановителя? Какова их размерность? Приведите примеры.

3 Какова структура алгоритма метода электронного баланса? Ответ иллюстрируйте примерами.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 9. Основные положения электрохимии.

Лабораторная работа 9. Гальванические элементы

Цель работы: освоить составление схемы гальванического элемента и методы написания уравнений электродных процессов.

Формируемые компетенции или их части:

Теоретическая часть

Приобретаемые компетенции ООП при изучении материала раздела: бакалавр должен понимать роль охраны окружающей среды и рационального природопользования для развития и сохранения цивилизации; обладать способностью и готовностью владеть основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, использовать компьютер как средство работы с информацией; а так же самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе выходящих за пределы компетентности конкретного направления. Бакалвар будет способен демонстрировать базовые знания в области естественнонаучных дисциплин и готовностью использовать основные законы в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.

Теоретические основы

Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, называется гальваническим элементом.

Основная составная часть гальванических элементов – электроды. Чаще всего они бывают металлическими. Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом.

Так, если в гальваническом элементе имеются медный и цинковый электроды, и в последнем происходит процесс окисления цинка: $Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$, то цинковый электрод будет анодом.

Электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется катодом. В вышеприведённом примере катодом является медный электрод: $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$.

Электроны с электрода, на котором происходит процесс окисления, переходят на электрод, где протекает процесс восстановления.

Таким образом, в гальваническом элементе, имеющем в качестве катода медную и в качестве анода цинковую пластины, электроны с цинковой пластины будут переходить на медную.

10.7 Электрод в гальваническом элементе находится в растворе электролита. В простейшем случае электролитом является раствор соли того металла, из которого сделан электрод.

Так, в медно-цинковом гальваническом элементе цинковый электрод может быть помещён в раствор сульфата цинка, а медный – в раствор сульфата меди.

Следовательно: цинк помещают в раствор, содержащий катионы цинка, а медь в раствор, содержащий катионы меди.

Система, состоящая из металла, опущенного в раствор, содержащий его ионы, называется полуэлементом и обозначается Me^{n+} / Me (сверху всегда окисленная форма).

Два полуэлемента, соединённые проводником, образуют гальванический элемент (рисунок 9.1):

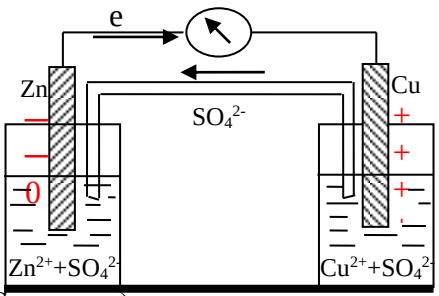


Рисунок 9.1 Схема медно-цинкового гальванического элемента

В гальваническом элементе один электрод (анод) растворяется, т.е. ионы металла переходят в раствор. Так в медно-цинковом гальваническом элементе происходит растворение цинковой пластинки.

В результате перехода ионов цинка с пластинки в раствор на пластинке остаётся избыток электронов, и она заряжается отрицательно. С другой стороны, переход ионов цинка в раствор приводит к увеличению их концентрации в растворе.

Благодаря переходу ионов цинка с пластины в раствор вес цинковой пластинки будет уменьшаться.

Одновременно с этим на медном электроде происходит процесс восстановления ионов меди из раствора: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$.

За счёт этого процесса концентрация ионов меди в растворе уменьшается, а масса медной пластинки увеличивается.

Переход ионов Cu^{2+} из раствора на пластинку приводит к тому, что медная пластинка заряжается положительно.

Рассмотренный гальванический элемент (элемент Даниэля – Якоби) схематически можно записать следующим образом:

$$(-)Zn\left|ZnSO_4\right\|CuSO_4\left|Cu(+)\right.$$

или в ионной форме:

$$(-)Zn\left|Zn^{2+}\right\|Cu^{2+}\left|Cu(+)\right..$$

Одиночные линии в схемах обозначают границу металл – раствор, а двойные линии – границу между растворами. Отрицательный электрод (анод) записывается слева.

В основе работы разобранного элемента лежит окислительно-восстановительная реакция:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

или в ионной форме:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu\ .$$

В гальваническом элементе, составленном из железной пластинки, опущенной в раствор $FeSO_4$, и свинцовой пластинки, опущенной в раствор $Pb(NO_3)_2$, железо является анодом. Схема этого элемента следующая:

$$(-)Fe\left|FeSO_4\right\|Pb(NO_3)_2\left|Pb(+)\right..$$

На железном электроде (аноде) происходит окисление. Этот процесс описывается следующим электронно-ионным уравнением:

$$Fe^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}.$$

Железный электрод приобретает отрицательный заряд.

На свинцовом электроде (катоде) происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} из раствора:

$$Pb^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb^0.$$

Свинцовый электрод заряжается положительно.

Суммируя оба уравнения, получим ионное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе:

$$Fe + Pb^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Pb.$$

Электроны по проводнику, соединяющему пластинки, будут переходить от железной пластинки к свинцовой.

Итак, в гальваническом элементе по проводнику, соединяющему электроды, течёт электрический ток.

Появление электрического тока свидетельствует о наличии разности потенциалов между электродами. Иначе говоря, на одном из электродов возникает какой-то определённый потенциал, различный для различных электродов.

Потенциал, который устанавливается на металлическом электроде, помещённом в раствор соли одноимённого металла, называется электродным потенциалом металла.

Измеренные в стандартных условиях потенциалы металлов называются нормальными (или стандартными) электродными потенциалами металлов. Их значения для различных металлов приведены в таблице 9.1.

Чем легче металл отдаёт электроны, т.е. чем легче он окисляется, тем отрицательнее его электродный потенциал. Иначе говоря, по величине электродного потенциала можно судить о способности металла отдавать электроны, т.е. об активности металла.

Более активный металл имеет более отрицательную величину электродного потенциала. Так, нормальные электродные потенциалы магния, цинка и меди соответственно равны (в В):

$$\varphi^\circ(Mg/Mg^{2+}) = -2{,}34; \varphi^\circ(Zn/Zn^{2+}) = -0{,}76; \varphi^\circ(Cu/Cu^{2+}) = +0{,}34.$$

Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что наиболее активным из этих трёх металлов является магний, а менее активным – медь.

В гальваническом элементе, имеющем два различных металлических электрода, анодом будет металл с меньшей величиной стандартного электродного потенциала, т.е. более активный металл.

Например, в гальваническом элементе

$$Mg\left|Mg^{2+}\right\|Zn^{2+}\left|Zn\right.$$

наиболее отрицателен электродный потенциал магния, поэтому магниевый электрод будет анодом.

На магниевом электроде (аноде) идёт процесс окисления по уравнению:

$$Mg^0 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}.$$

На цинковом электроде (катоде) протекает процесс восстановления цинка:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^0.$$

10.36 Суммарное ионное уравнение реакции, протекающей в таком гальваническом элементе, следующее:

$$Mg^0 + Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Zn^0.$$

Величина электродного потенциала металла зависит, главным образом, от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ(Me/Me^{n+}) + \frac{0{,}059}{n}\lg C(Me^{n+}), \qquad (9.1)$$

где $\varphi^\circ(Me/Me^{n+})$ – нормальный электродный потенциал;

n – число отдаваемых (принимаемых) металлом электронов;

$C(Me^{n+})$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм^3.

При концентрации ионов металла, равной 1 моль/дм^3, второй член уравнения обращается в ноль, тогда $\varphi = \varphi^\circ$, *т.е. электродный потенциал металла при его концентрации 1 моль/дм^3 представляет собой стандартный электродный потенциал.*

Электродвижущая сила E гальванического элемента определяется разностью потенциалов катода и анода: $E = \varphi_K - \varphi_A$.

Так, ЭДС магниево-цинкового гальванического элемента, при концентрациях ионов соответствующих металлов один моль/дм^3, составляет: $E = \varphi^\circ(Zn / Zn^{2+}) - \varphi^\circ(Mg / Mg^{2+}) = -0{,}736 - (-2{,}34) = 1{,}604$ В.

Чем больше разность в значениях стандартных электродных потенциалов металлов, тем больше ЭДС гальванического элемента, который эти металлы образуют.

Сравним ЭДС только что разобранного магниево-цинкового гальванического элемента с ЭДС магниево-медного элемента.

$$(-)Mg\left|Mg^{2+}\right\|Zn^{2+}\left|Zn(+);\right.$$

$$C(Mg / Mg^{2+}) = C(Cu / Cu^{2+}) = 1 моль / дм^3$$

$$E = \varphi^\circ(Cu / Cu^{2+}) - \varphi^\circ(Mg / Mg^{2+}) = +0{,}34 - (-2{,}34) = 2{,}68\,B. \ .$$

Итак, чем дальше друг от друга находятся металлы в таблице нормальных электродных потенциалов, тем больше ЭДС гальванического элемента.

Как отмечалось ранее в разделе, зависимость величин электродных потенциалов от концентрации окислительной и восстановительной форм реагента и от pH среды выражается уравнением Нернста (9.1).

Уравнение Нернста позволяет проводить расчет ЭДС гальванических элементов при условиях отличных от стандартных.

Изменение изобарного потенциала Гиббса в системе численно равно работе, совершаемой в результате протекания электрохимической реакции:

$$\Delta G = -A = -n\Delta\varphi F, \qquad (9.2)$$

где A – работа электрического тока, равная произведению числа моль перенесенных электронов n, напряжения в электрической цепи $\Delta\varphi$ и постоянной Фарадея F = 96 454 Кл/моль ≈ 96 500 Кл/моль.

Для стандартных условий:

$$\Delta G^0 = -A^0 = -n\Delta\varphi^0 F. \qquad (9.3)$$

Константа равновесия электрохимической реакции для стандартных условий определяется формулой следующего вида:

$$\lg K^p = \frac{n\Delta\varphi^0 F}{2{,}3 \cdot RT} = 16{,}9n\Delta\varphi^0. \qquad (9.4)$$

Величины констант равновесий для разных электрохимических реакций позволяют определять степень их необратимости.

Поскольку электродный потенциал металла зависит от концентрации раствора, то можно составить цепь из одинаковых металлических электродов, погруженных в

растворы с различной концентрацией ионов этого металла – *это концентрационный гальванический элемент*.

ЭДС концентрационного элемента определяется по формуле:

$$ЭДС = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{C_1(Me^{z+})}{C_2(Me^{z+})}, \quad (9.5)$$

где $C(Me^{z+})$ – концентрация иона металла в приэлектродном слое, моль/дм^3, причем $C_1(Me^{z+}) > C_2(Me^{z+})$; z – степень окисления иона.

Оборудование и материалы

1. Два стакана ёмкостью 100 см^3
2. Раствор $CuSO_4$, $C(CuSO_4) = 1$ моль/дм^3.
3. Раствор $ZnSO_4$, $C(ZnSO_4) = 1$ моль/дм^3.
4. Медная пластинка
5. Цинковая пластинка
6. Медные проволочки
7. Вольтметр
8. *U* – образная трубка
9. раствор *KCl*
10. Агар-агар

Указания по технике безопасности

1. Все работы в химической лаборатории должны проводиться при исправном электрооборудовании, электропроводке, правильно оборудованном вытяжном шкафу.
2. Газовые краны и газопровод должны находиться в исправном состоянии, периодически проверяться.
3. Рабочее место содержать в порядке и чистоте.
4. Сухие реактивы требуется брать чистым шпателем или специальной ложечкой.
5. Излишек реактива не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят.
6. Все опыты с вредными и пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.
7. Остатки соединений серебра сливать в особые склянки.
8. При нагревании растворов в пробирке всегда следует держать её таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего рядом соседа.
9. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемым веществом.
10. Не следует вдыхать пахучие вещества и газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары или газ движением руки.
11. Хранить растворы концентрированных кислот и щелочей в вытяжном шкафу.
12. Выливать разбавленные кислоты и щелочные растворы следует в сливную склянку.
13. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус.
14. При работе с легко воспламеняющимися веществами (эфиры, бензол, сероуглерод и т.д.) не должно быть рядом огня и включенных плиток.
15. При работе со стеклом, химической посудой, необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранений осколками стекла.
16. Категорически запрещается оставлять работающие приборы без наблюдения.
25. В химической лаборатории необходимо работать в халате.

Задания

Опыт 1 Возьмите два стакана ёмкостью 100 см^3. В один из них налейте раствор $CuSO_4$, в другой – раствор $ZnSO_4$. Концентрации растворов одинаковы: $C(CuSO_4) = C(ZnSO_4) = 1$ *моль/дм*^{3}.

В первый стакан опустите медную пластинку, во второй – цинковую. К обеим пластинкам прикрепите медные проволочки, которые соедините через вольтметр. Растворы в стаканах соедините *U* – образной трубкой, наполненной раствором *KCl* в смеси с агар-агаром. Наблюдается отклонение стрелки, т.е. в цепи появляется электрический ток.

Таблица 9.1 Стандартные электродные потенциалы металлов

Уравнение полуреакции	φ°, В	Уравнение полуреакции	φ°, В
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,7994	$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg$	+0,792
$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1,66	$K^+ + e \leftrightarrow K$	-2,923
$Au^{3+} + 3e \leftrightarrow Au^+$	+1,41	$Li^+ + e \leftrightarrow Li$	-3,04
$Au^{3+} + e \leftrightarrow Au$	+1,50	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg$	-2,37
$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	+1,68	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn$	-1,17
$Ba^{2+} + 2e \leftrightarrow Ba$	-2,91	$Mo^{3+} + 3e \leftrightarrow Mo$	-0,2
$Ca^{2+} + 2e \leftrightarrow Ca$	-2,79	$Na^+ + e \leftrightarrow Na$	-2,713
$Co^{3+} + 3e \leftrightarrow Co$	+0,46	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,228
$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,29	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74	$Pb^{4+} + 4e \leftrightarrow Pb$	+0,77
$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,403	$Pd^{2+} + 2e \leftrightarrow Pd$	+0,915
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,345	$Pt^{2+} + 2e \leftrightarrow Pt$	≈+1,2
$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	+0,531	$Rb^+ + e \leftrightarrow Rb$	-2,924
$Fe^{3+} + 3e \leftrightarrow Fe$	-0,058	$Sb^{3+} + 3e \leftrightarrow Sb$	+0,20
$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,473	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	-0,140
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,0000	$Sr^{2+} + 2e \leftrightarrow Sr$	-2,89
$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg$	+0,850	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,764

Содержание отчета

Напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции, происходящих при работе элемента. Определите катод и анод. Составьте схему элемента, рассчитайте ЭДС, ΔG и стандартную константу скорости.

Контрольные вопросы

Базовый уровень

1 Какие процессы называют электрохимическими? Чем они отличаются от обычных ОВР?

2 Каковы причины возникновения двойного электрического слоя на поверхности металлической пластины в воде?

3 Какое устройство называют гальваническим элементом? Приведите его схему на конкретном примере.

4 Какие электроды называют анодами, какие – катодами? Укажите анод и катод в цинк-серебрянном гальваническом элементе.

5 Можно ли определить абсолютное значение электродного потенциала? Какой электрод выбран в качестве электрода сравнения?

6 Как устроен стандартный водородный электрод? Приведите его схему и объясните принцип работы.

7 Что такое «ряд напряжений металлов»? Что он определяет?

Повышенный уровень

1 Какой «химический смысл» имеют знаки «+» и «–» для стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных систем?

2 Как оценивают ЭДС гальванического элемента? Ответ поясните на примере кадмий-медного гальванического элемента.

3 Для чего применяют уравнение Нернста? Напишите формулу приведенного вида этого уравнения.

4 Какие приборы называют аккумуляторами? Каковы их типы?

5 Как устроен свинцовый аккумулятор? Приведите уравнения, описывающие процессы его заряда-разряда.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал) СКФУ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических работ
по дисциплине «Химия»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
15.03.02 Технологические машины и оборудование

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Химия». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень заданий, необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители *Т.С. Чередниченко, канд.хим.наук*

К.С. Сыпко, ассистент.

Отв. редактор *А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

Содержание

Введение 78
Тема 1. Основные понятия и законы химии. 79
Практическое занятие 1. Основные классы неорганических веществ. Основные законы химии 79
Тема 2. Строение атома 87
Практическое занятие 2. Электронные формулы атомов 87
Тема 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ 91
Практическое занятие 3. ХИМИЧеСКАЯ СВЯЗЬ 91
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов. 93
Практическое занятие 4. Химическая термодинамика. Энергетика химических процессов. Направленность химических процессов 93
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов. 107
Практическое занятие 5. Скорость химических реакций. Химическое равновесие 107
Тема 6. Растворы 116
Практическое занятие 6. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Растворы электролитов. Растворы неэлектролитов 117
Тема 7. Комплексные соединения. 125
Практическое занятие 7. Комплексные соединения. 125
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции 135
Практическое занятие 8. Окислительно-восстановительные реакции 135
Тема 9. Основные положения электрохимии. 145
Практическое занятие 9. Гальванические элементы. Коррозия металлов. Электролиз 145

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Химия» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование общекультурных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Методические указания составлены на современном научном уровне и рассчитаны на студентов, по направлению 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Последовательность тем соответствует логической структуре ее прохождения. Предлагаемые методические указания содержат материал, который рекомендуется использовать студентам при подготовке к практическим занятиям.

Для подготовки к практическим занятиям студент должен изучить материал по соответствующей теме, используя основную и дополнительную литературу, а так же используя периодические издания СМИ.

Тема 1. Основные понятия и законы химии.

Практическое занятие 1. Основные классы неорганических веществ. Основные законы химии

Цель занятия: Обобщение, закрепление и систематизация знаний о важнейших классах неорганических соединений на примере оксидов, кислот, оснований и солей.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;

Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников

Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.

Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников

Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы

К неорганическим соединениям относят все сочетания химических элементов, которые не содержат углерод. Большинство известных соединений являются органическими, однако известно около 20 миллионов тех, которые принадлежат к классу неорганических. Огромное количество вызывает необходимость их классификации, то есть деления на группы. Каждое из этих веществ обладает своими характеристиками, и поэтому можно выделить основные классы неорганических соединений. Для любого из них характерны различные способности взаимодействия с другими веществами, свои свойства. Химия, классы неорганических соединений в которой занимают важное место, рассматривает их классификацию с нескольких точек зрения.

Теоретическая часть

Неорганические соединения классифицируются по составу или по свойствам (функциональным признакам). По составу они делятся на простые – это одноэлементные соединения и сложные, двухэлементные (бинарные) и многоэлементные (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация неорганических соединений

Простые	Сложные	
Металлы (88 элементов): s- элементы (кроме H и He); p-элементы Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi; d -элементы**;** f -элементы. *Неметаллы* (22 элемента): s- элементы H, He; p-элементы	*Двухэлементные* (бинарные)	
	гидриды	LiH, NaH, CaH_2,
	карбиды	SiC, CaC_2, Al_4C_3,
	нитриды	Na_3N, Mg_3N_2,
	оксиды	CaO, Al_2O_3,
	сульфиды	K_2S, ZnS,
	галиды	$NaCl$, $FeCl_3$.
	Многоэлементные Соли	
	средние	$NaNO_3$, K_3PO_4,

B, C, Si, N, P, S O, As, Se, Te, галогены, благородные газы.	кислые (гидро-) $NaHSO_4$, KH_2PO_4, $Ca(HCO_3)_2$, основные (гидроксо-) $MgOHCl$, $Al(OH)_2Cl$, $(CuOH)_2SO_4$; Гидроксиды: основания KOH, $Ni(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ амфолиты $Zn(OH)_2 \leftrightarrow H_2ZnO_2$; $Al(OH)_3 \leftrightarrow H_3AlO_3$ Кислоты Безкислородные HF, HCl, HBr, HI Кислородсодержащие HNO_3, H_2SO_4

Сложные неорганические соединения, согласно таблице 1, кроме подразделений по составу, в свою очередь подразделяются по функциональному признаку на оксиды, гидроксиды (основные и амфолитные), кислоты и соли.

К бинарным соединениям относятся:

1) оксиды – соединения элементов с кислородом со степенью окисления (–2);
2) галиды – галогенпроизводные (фториды, хлориды и др.);
3) сульфиды – соединения с серой со степенью окисления (–2);
4) нитриды – соединения с азотом со степенью окисления (–3);
5) карбиды – соединения углерода со степенью окисления (–4);
6) фосфиды – соединения фосфора со степенью окисления (–3).

Номенклатура бинарных соединений. К латинскому названию более электроотрицательного элемента с окончанием «*ид*» добавляют русское название менее электроотрицательного элемента в родительном падеже, с указанием его степени окисления арабскими цифрами в круглых скобках.

Примеры:

Cr_2O_3 – оксид хрома (+3);

O_2F_2 – фторид кислорода (+1);

Al_4C_3 – карбид алюминия;

$CuBr_2$ – бромид меди (+2).

Основные понятия и основные законы химии

Моль – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов или других частиц), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C. Число частиц, содержащихся в одном моль любого вещества, составляет $6{,}02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (*постоянная Авогадро*).

Мольная (молярная) масса – это масса одного моль вещества, выраженная в граммах, численно равная относительной молекулярной массе этого вещества.

Так, молекулярная масса молекулы Cl_2 равна 70,90 а. е. м. (атомных единиц массы). Тогда мольная масса молекул хлора равна 70,90 г/моль. Но мольная масса атома хлора равна 35,45 г/моль, причём один моль молекул Cl_2 содержит 2 моль атомов хлора.

Эквивалент – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода, а в окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. Например, в кислотно-основной реакции

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

шести ионам водорода (в трёх реагирующих молекулах серной кислоты) соответствуют две молекулы $Al(OH)_3$, следовательно, одному иону водорода эквивалентна 1/3 молекулы $Al(OH)_3$, иначе говоря, эквивалент $Al(OH)_3$ составляет 1/3 моль $Al(OH)_3$. В реакции окисления-восстановления

$$H_2SO_4(разб.) + Mg = MgSO_4 + H_2\uparrow$$

атом магния теряет два электрона: $Mg^0 - 2e^- \rightarrow Mg^{2+}$ и поэтому один эквивалент магния составляет ½ моль. Величины 1/3 и 1/2 (в этих примерах) называют *фактором эквивалентности*.

Эквивалентная масса – это масса одного эквивалента вещества выраженная в граммах, т. е. размерность эквивалентной массы – г/моль.

Объём, занимаемый при данных условиях мольной или эквивалентной массой, называется соответственно *мольным* или *эквивалентным* объёмом этого вещества.

Так, мольная масса $Al(OH)_3$ равна 78,0 г/моль, а эквивалентная масса составляет 1/3 мольной массы $Al(OH)_3$, т.е. 26,0 г/моль. Атомная масса магния равна 24,3 г/моль, а его эквивалентная масса (в приведённом выше примере) составляет 1/2 его мольной массы – 12,12 г/моль.

В соответствии с законом эквивалентов массы (объёмы) реагирующих веществ $m(X_1)$ $(V(X_1))$ и $m(X_2)$ $(V(X_2))$ прямо пропорциональны их эквивалентным масса (объёмам):

$$\frac{m(X_1)}{M_Э(X_1)} = \frac{m(X_2)}{M_Э(X_2)}, \qquad (1.1)$$

$$\frac{V(X_1)}{V_Э(X_1)} = \frac{V(X_2)}{V_Э(X_2)}. \qquad (1.2)$$

Вопросы и задания:

Приведём примеры выполнения типичных заданий, приведённых в работе.

Пример1. Составьте формулу нормальной (средней) соли бария и мышьяковой кислоты.

Решение. Формула мышьяковой кислоты H_3AsO_4. Молекула соли, образованная ионом Ba^{2+} и кислотным остатком AsO_4^{3-}, должна быть электронейтральна. Наименьшее общее кратное чисел 2 и 3 (заряды ионов) равно 6, поэтому молекула должна содержать 6:2 = 3 атома бария и 6:3 = 2 кислотных остатка AsO_4^{3-}. Формула соли $Ba_3(AsO_4)_2$.

Пример 2. Составьте формулу основной соли алюминия и бромоводородной кислоты.

Решение. Молекула основной соли должна содержать кислотные остатки иона Br^-, иона Al^{3+} и OH^--группы. Так как в молекуле гидроксида алюминия всего три ОН группы, а остатка с OH^--группами возможно два: $(Al(OH)_2))^+$ и $(AlOH)^{2+}$, то и основных солей будет всего две: $Al(OH)_2Br$ и $AlOHBr_2$.

Пример 3. Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: $Ni(NO_3)_2$, $NaHCO_3$, $Fe_2(SO_4)_3$.

Решение. Нормальную соль $Ni(NO_3)_2$ можно получить при взаимодействии основания $Ni(OH)_2$ и азотной кислоты HNO_3:

$$Ni(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow NiNO_3 + 2H_2O.$$

Кислую соль, гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, получают действием углекислого газа на гидроксид натрия:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3.$$

Соль $Fe_2(SO_4)_3$ может быть синтезирована, например, так:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Химические реакции идут до конца, если в растворе образуется осадок, газ, слабый электролит или комплексный ион. Уравнения реакций ионного обмена необходимо писать в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах. При написании ионных уравнений формулы газов, осадков и слабых электролитов следует записывать в виде молекул.

Сумма одноимённых ионов и электрических зарядов в левой и правой частях уравнения должна быть одинакова. В настоящем разделе рассматриваются реакции ионного обмена.

Пример 4. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций между следующими веществами:

1) $Pb(NO_3)_2$ и H_2S; 2) $BaCl_2$ и Na_2SO_4; 3) Na_2CO_3 и HCl; 4) NaOH и H_2SO_4;

5) CH_3COONa и HNO_3.

Решение. В молекулярном виде:

1) $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2HNO_3$; 2) $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$;

3) $Na_2CO_3 + HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$; 4) $NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$;

5) $CH_3COONa + HNO_3 = CH_3COOH + NaNO_3$.

В ионном виде:

1) $Pb^{2+} + 2NO_3^- + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+ + 2NO_3^-$;

2) $Ba^{2+} + 2Cl^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$;

3) $2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = 2Na^+ + 2Cl^- + CO_2\uparrow + H_2O$;

4) $2Na^+ + 2OH^- + 2H^+ + SO_4^{2-} = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$;

5) $CH_3COO^- + Na^+ + H^+ + NO_3^- = CH_3COOH + Na^+ + NO_3^-$.

И в сокращённой форме:

1) $Pb^{2+} + H_2S = PbS\downarrow + 2H^+$; 2) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$;

3) $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2\uparrow + H_2O$; 4) $OH^- + H^+ = H_2O$;

5) $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$.

Пример 5. По сокращённым ионным уравнениям напишите полные молекулярные уравнения:

1) $OH^- + H^+ = H_2O$; 2) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow$; 3) $2H^+ + CO_3^{2-} = H_2CO_3$.

Решение. В левой части этих ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует, пользуясь таблицей растворимости,

выбирать сильные электролиты, содержащие соответствующий ион. Например, ион H^+ содержится в составе сильного электролита HCl, а OH^- – в $NaOH$. Тогда:

1) $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$ – молекулярная форма;

$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O$ – полная ионная форма; и тогда сокращённая ионная форма будет иметь заданный вид:

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

Следовательно, молекулярное уравнение составлено правильно. Оставшиеся два уравнения составляются по аналогичным принципам и соответствующие им молекулярные формы имеют вид:

2) $CuCl_2 + Na_2S = CuS\downarrow + 2NaCl$; 3) $H_2SO_4 + Na_2CO_3 = H_2CO_3 + Na_2SO_4$.

Пример 1. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H_2SO_4 и $A1(OH)_3$ в реакциях, выраженных уравнениями:

$$H_2SO_4 + KOH = KHSO_4 + H_2O \qquad (1)$$

$$H_2SO_4 + Mg = MgSO_4 + H_2\uparrow \qquad (2)$$

$$Al(OH)_3 + HC1 = A1(OH)_2C1 + H_2O \qquad (3)$$

$$Al(OH)_3 + 3HNO_3 = Al(NO_3)_3 + 3H_2O. \qquad (4)$$

Решение. Эквивалент (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквивалент (эквивалентная масса) элемента, может иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество.

Эквивалентная масса кислоты равна ее мольной массе (M), деленной на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл. *Эквивалентная масса основания* равна его мольной массе (M), деленной на число гидроксильных групп, замещенных в данной реакции кислотным остатком.

Следовательно, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1): $M(H_2SO_4)/1 =$ 98 г/моль, а в реакции (2): $M(H_2SO_4)/2 =$ 49 г/моль. Эквивалентная масса $Al(OH)_3$ в реакции (3): $M(Al(OH)_3)/1 = 78 г/моль;$, а в реакции (4): $M(Al(OH)_3)/3 = 26 г/моль.$

Задачу можно решить и другим способом. Так как один моль H_2SO_4 взаимодействует с одной эквивалентной массой KOH и двумя эквивалентными массами магния, то ее эквивалентная масса в реакции (1) равна $M/1$ г/моль, а в реакции (2) – $M/2$ г/моль; $Al(OH)_3$ взаимодействует с одной эквивалентной массой HC1 и тремя эквивалентными массами HNO_3, поэтому его эквивалентная масса в реакции (3) равна $M/1$ г/моль, а в реакции (4) – $M/3$ г/моль. Эквиваленты H_2SO_4 в реакциях (1) и (2) соответственно равны 1 моль и 1/2 моль; эквиваленты $Al(OH)_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и 1/3 моль.

Пример 2. В какой массе $Ca(OH)_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 624 г $Al(OH)_3$?

Решение. Эквивалентная масса $Al(OH)_3$ равна 1/3 его мольной массы, т.е. 78/3 = 26 г/моль. Следовательно, в 624 г $Al(OH)_3$ содержится 624:26 = 24 эквивалента. Эквивалентная масса $Ca(OH)_2$ равна 1/2 его мольной массы, т.е. 37 г/моль. Отсюда 24 эквивалента $Ca(OH)_2$ имеют массу $37{,}3 \cdot 24 = 888$ г.

Пример 3. На восстановление 7,09 г оксида металла (+2) требуется 2,24 дм^3 водорода (нормальные условия). Вычислите эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

Решение. Мольный объем любого газа при нормальных условиях составляет 22,4 дм^3. Отсюда эквивалентный объем водорода $V_Э(H_2)$, молекула которого состоит из двух атомов водорода, равен 22,4/2 = 11,2 дм^3.

В соответствии с законом эквивалентов составляем соотношение:

$$\frac{m(MeO)}{M_Э(MeO)} = \frac{V(H_2)}{V_Э(H_2)}.$$

Подставив соответствующие значения из условия задачи, получаем:

$$\frac{7,09}{2,24} = \frac{M_Э(MeO)}{11,2}; \quad M_Э(MeO) = \frac{7,09}{2,24} \cdot 11,2 = 35,45 \; г/моль.$$

Далее, учитывая, что эквивалентная масса оксида $M_Э(MeO)$ складывается из суммы эквивалентных масс металла ($M_Э(Me)$) и кислорода ($M_Э(O) = 8 \; г/моль$), найдём:

$$M_Э(Me) = M_Э(MeO) - M_Э(O) = 35,45 - 8 = 27,45 \; г/моль.$$

Атомная масса металла составит:

$$A(Me) = M_Э(Me) \cdot V(Me) = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \, г/моль.$$

Ответ: этот металл – марганец Mn.

Пример 4. Из 1,64 г нитрата металла получено 1,36 г его сульфата. Вычислите эквивалентную массу металла.

Решение. При решении задачи следует иметь в виду, что *эквивалентная масса химического соединения* равна сумме эквивалентных масс составляющих его частей.

В данной реакции участвуют соли: *эквивалентная масса соли равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка*.

Поэтому: а) эквивалентная масса нитрата равна сумме эквивалентных масс металла и нитрат-группы:

$$M_Э(Me(NO_3)_x), \; г/моль = M_Э(Me) + M_Э(NO_3^-) = M_Э(Me) + 62;$$

б) эквивалентная масса *сульфата* равна сумме эквивалентных масс металла и сульфатной группы:

$$M_э(Me_x(SO_4)_y), \; г/моль = M_э(Me) + M_э(SO_4^{2-}) =$$

$$= M_э(Me) + \frac{1}{2} M(SO_4^{2-}) = M_э(Me) + \frac{1}{2} \cdot 96 = M_э(Me) + 48.$$

Учитывая сказанное, получим:

$$\frac{m(Me(NO_3)_x)}{M_Э(Me(NO_3)_x)} = \frac{m(Me_x(SO_4)_y)}{M_э(Me_x(SO_4)_y)},$$

или

$$\frac{1,64}{M_Э(Me) + 62} = \frac{1,36}{M_э(Me) + 48}.$$

Ответ: $M_э(Me) = 20 \; г/моль$.

Вопросы и задания для самостоятельного решения:

Базовый уровень

1. Составьте формулы нормальных и кислых солей мышьяковистой H_3AsO_3 и серной H_2SO_4 кислот и магния.

2. Можно ли получить раствор, содержащий одновременно $Ba(OH)_2$ и HCl? $CaCl_2$ и Na_2CO_3? NaCl и $AgNO_3$? KCl и $NaNO_3$? Укажите, какие комбинации невозможны и почему.

3. Составьте формулы основных солей железа и соляной кислоты, алюминия и серной кислоты.

4. Докажите уравнениями реакций амфолитность следующих соединений: ZnO, Al_2O_3, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$.

5. Напишите химические формулы следующих солей: сульфат меди (+2), гидросиликат натрия, ацетат калия, хлорид дигидроксожелеза (+3), карбонат аммония, дигидрофосфат лития, тетрагидроксоалюминат калия. Укажите типы приведённых солей.

6. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

1) $Zn^{2+} + H_2S = ZnS\downarrow + 2H^+$; 2) $HCO_3^- + H^+ = CO_2 + H_2O$; 3) $Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$.

7. Какие из веществ: $NaCl$, $NiSO_4$, $Ba(OH)_2$, $NaHCO_3$ – взаимодействуют с раствором гидроксида натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

а) Na_3PO_4 и $CaCl_2$; б) K_2CO_3 и $BaCl_2$; в) $Zn(OH)_2$ и KOH.

9. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

1) $Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$; 2) $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2\downarrow$;

3) $H^+ + NO_2^- = HNO_2$.

10. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между:

1) $FeCl_3$ и KOH; 2) $NiSO_4$ и $(NH_4)_2S$; 3) $MgCO_3$ и HNO_3.

11. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

1) $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3\downarrow$; 2) $2H^+ + SiO_3^{2-} = H_2SiO_3\downarrow$; 3) $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$.

12. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

1) CdS(желтый осадок) и HCl; 2) $Cr(OH)_3$ и NaOH; 3) $Ba(OH)_2$ и $CoCl_2$.

13. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

1) $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$; 2) $Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow$; 3) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$.

14. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) фосфата.

15. При сгорании 10,00 г металла образуется 18,88 г оксида металла. Определите эквивалентную массу металла. Ответ: 9,01 г/моль.

16. Определите эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

17. Вычислите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалента нитрата дигидроксожелеза $Fe(OH)_2NO_3$ и дигидроарсената лития LiH_2AsO_4 в

реакциях, выражаемых уравнениями:

$$Fe(OH)_2NO_3 + 2HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + 2H_2O$$

$$LiH_2AsO_4 + LiOH = Li_2HAsO_4 + H_2O.$$

Повышенный уровень

1. С какими из перечисленных ниже веществ прореагирует азотная кислота: N_2O_5, $Al(OH)_3$, CaO, HCl, K_2S? Изобразите графические формулы этих соединений. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Составьте уравнения реакций взаимодействия следующих соединений:

а) нитрат серебра и иодид калия; б) оксид цинка и гидроксид натрия.

3. Составьте формулы кислых калиевых солей ортофосфорной кислоты, основной цинковой соли угольной кислоты, основных алюминиевых солей соляной кислоты.

4. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между:

1) H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$; 2) $FeCl_3$ и NH_4OH; 3) CH_3COONa и HCl.

5. Укажите, в каких из приведённых случаев взаимодействие произойдёт:

$$1)\ Sn(OH)_2 + NaOH \rightarrow ?;\ 2)\ Na_2SO_4 + HCl \rightarrow ?;$$

$$3)\ BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow ?;\ 4)\ Na_2S + HCl \rightarrow ?.$$

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

6. Чему равен при нормальных условиях эквивалентный объем кислорода? На сжигание 3 г металла (+2) требуется 1,38 $дм^3$ кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу и мольную массу этого металла. Ответ*:* 12,15 г/моль; 24,3 г/моль.

7. Элемент образует ряд газообразных соединений, плотность которых по водороду 8, 15, 22, 29. Содержание элемента в данных соединениях соответственно равно 75,0; 80,0; 81,81 и 82,76 %. Определите относительную атомную массу и название элемента. Ответ*:* 12; С.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 2. Строение атома
Практическое занятие 2. Электронные формулы атомов

Цель занятия: обобщить знания об электронном строении атомов химических элементов; закрепить умения и навыки составления электронных формул атомов химических элементов, а также их графических изображений.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;
Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников
Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы:

Периодический закон Д. И. Менделеева является основой современной химии. Изучение строения атомов вскрывает физический смысл периодического закона и объясняет закономерности изменения свойств элементов в периодах и в группах периодической системы. Знание строения атомов является необходимым для понимания причин образования химической связи, которая, в свою очередь, определяет свойства веществ. Поэтому данный раздел является одним из важнейших разделов общей химии.

Периодическая система элементов, разработанная великим учёным Д.И. Менделеевым, суммировала все знания об элементах, их строении, массах, составе ядра, электронных оболочек, и является своеобразной шпаргалкой по всей неорганической химии.

Теоретическая часть

Устойчивое состояние электрона в атоме описывается значениями четырех характеристик – квантовых чисел n, l, m_l и m_s.Состояние электрона, отвечающее определенным значениям квантовых чисел n, l и m_l, называют атомной электронной

орбиталью. Энергетическим подуровням электрона в атоме, отвечающим различным значениям l, соответствуют следующие буквенные обозначения:

Цифровое обозначение энергетического подуровня l:	0	1	2	3
Буквенное обозначение энергетического подуровня l:	s	p	d	f

Графически каждая орбиталь обозначается символом-клеткой:

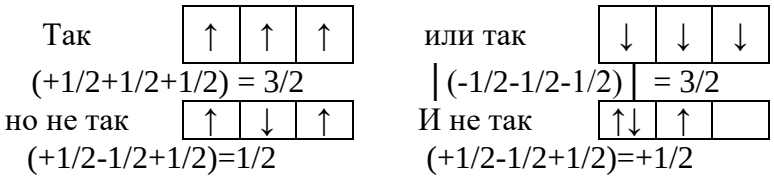
Электроны в атоме распределяются согласно следующим принципам: принципу Паули, принципу наименьшей энергии с дополнениями Клечковского и правилу Хунда.

Согласно принципу Паули в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Из этого следует, что *каждая атомная электронная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами:*

причем различаться они будут только спиновыми квантовыми числами.

Порядок заполнения электронами энергетических уровней и подуровней определяется принципом наименьшей энергии: электроны в атоме располагаются так, чтобы их энергия была наименьшей. Поскольку энергию электрона характеризуют как главное *n,* так и орбитальное l квантовые числа, то электроны прежде всего занимают положение, соответствующее минимальной сумме $n+l$ – *первое дополнение Клечковского.* Если сумма $n+l$ одинакова, то электроны занимают орбиталь с меньшим значением n – *второе дополнение Клечковского.*

Распределение электронов в энергетическом подуровне определяется правилом Хунда: устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в подуровне, при котором абсолютное значение суммарного спина будет максимальным. Поэтому распределение электронов в подуровне происходит в максимальном числе орбиталей и с параллельными спинами:



Необходимо иметь понятие о квантовых числах, трех указанных принципах и, опираясь на них, уметь составлять электронные формулы атомов.

Вопросы и задания

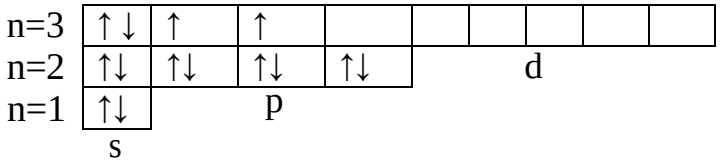
Пример 1. Какой подуровень заполняется электронами в атоме после заполнения $3p$-подуровня?

Решение. $3p$-подуровню отвечает сумма $n+l$, равная 3 + 1 = 4. После заполнения $3p$-подуровня возможно заполнение $3d$- или $4s$-подуровня. Подсчитаем сумму $n+l$ в обоих случаях: $3d$ (3 + 2) = 5, а $4s$ (4 + 0) = 4. В соответствии с первым дополнением Клечковского электрон стремится занять положение на $4s$-подуровне, так как в этом случае сумма $n+l$ будет наименьшей.

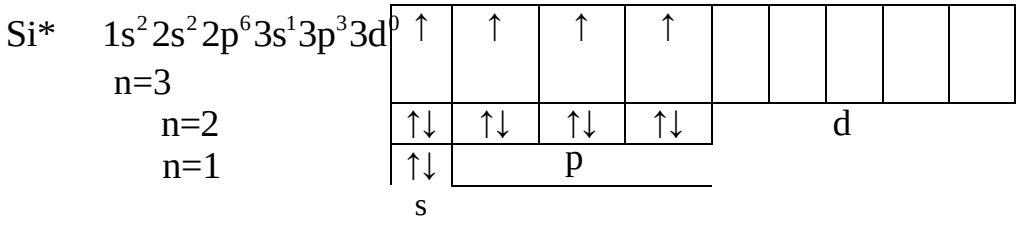
Пример 2. Составьте электронную формулу атома кремния и графическую схему заполнения электронами уровней и подуровней в нормальном и возбужденном его состояниях.

Решение. Электронная формула атома кремния имеет следующий вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$. Графическая схема невозбужденного атома кремния имеет следующий вид:

$_{14}Si$



Валентными орбиталями здесь являются орбитали третьего внешнего электронного уровня. В возбужденном состоянии (Si^*) при поглощении некоторой энергии электрон с *3s*-подуровня перейдет на свободную $3p$-орбиталь:



Базовый уровень

1. Структура валентного электронного уровня атома элемента выражается формулой: а) $5s^2 5p^4$; б) $3d^5 4s^1$. Определите порядковый номер и название элемента.

2. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33. Составьте их графические схемы. К какому электронному семейству относится каждый из них и почему?

3. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 32 и 42. У последнего один $5s$-электрон «проваливается» на $4d$-подуровень. К какому электронному семейству они относятся?

4. Какой подуровень заполняется в атомах после заполнения $5p$-подуровня? после заполнения $5f$-подуровня?

5. Запишите электронные формулы атомов элементов с зарядом ядра 8; 13 и 18. Составьте электронно-графические схемы.

6. Какое максимальное количество электронов может располагаться в s-, p-, d- и f-подуровнях данного уровня? Почему? Написать электронную структуру атома с зарядом ядра $Z = 22$.

7. Электронная структура атома описывается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Какой это элемент?

8. Сколько атомных орбиталей содержит второй энергетический уровень в атомах химических элементов?

9. Сколько атомных орбиталей содержит третий энергетический уровень в атомах химических элементов?

10. Сколько атомных орбиталей содержит третий энергетический уровень атома цинка? Приведите электронную формулу атома этого элемента.

11. Сколько атомных орбиталей содержит пятый энергетический уровень атома лантана? Приведите электронную формулу атома этого элемента.

12. Сколько атомных орбиталей содержит шестой энергетический уровень атома церия? Приведите электронную формулу атома этого элемента.

13. По заряду ядра атома (Z = 23) запишите электронные конфигурации валентных подуровней и, используя правила Клечковского, укажите последовательность их заполнения.

Повышенный уровень

1. Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном уровне с главным квантовым числом n= 5 и n = 3?
2. Сколько не спаренных электронов содержат невозбужденные атомы B, S, Cr? Составьте их электронные и графические схемы.
3. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, не верны:

1) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; 2) $1s^2 2s^2 2p^6$; 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$;
4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; 5) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему?

4. Из приведенных электронных конфигураций:
   $1p^2$, $2s^2$, $2p^7$, $3d^1$, $3f^7$, $4p^6$, $5s^3$, $3d^{14}$ выберите те, которые практически существовать не могут. Объясните причины.
5. По электронным конфигурациям ионов определите заряд ядер их атомов: $Э^{3-}$: $...3d^{10}4s^2 4p^6$; $Э^{3+}$: $...3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$. Запишите электронные формулы атомов и электронные структуры их внешних оболочек.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
Практическое занятие 3. ХИМИЧеСКАЯ СВЯЗЬ

Цель занятия: расширить и углубить знания учащихся по теме «Химическая связь»

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;
Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников
Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Современное развитие науки и техники привело к резкому изменению решаемых задач и выдвинуло новые требования как к высшему образованию вообще, так и к научной подготовке студента в частности. В настоящее время особенностью специалиста следует считать наличие у него творческого мышления, одним из важнейших качеств которого является системность. Поэтому разработка системного подхода к рассмотрению раздела "Химическая связь" в курсе химии представляется актуальной.

Теоретическая часть

Химическая связь – совокупность сил, действующих между атомами и обуславливающих устойчивость данной системы. Решающую роль в образовании химической связи играют *не спаренные (валентные) электроны* предвнешнего или внешнего энергетических уровней. Спаренные электроны при возбуждении способны распариваться, обеспечивая возможность образования большего числа химических связей. Валентность, обусловленная общим числом, имеющихся в атоме не спаренных электронов, называется *спинвалентностью.* Реакционная способность химической связи определяется ее *количественными характеристиками,* к числу которых относятся: *длина, валентный угол* и *энергия.*

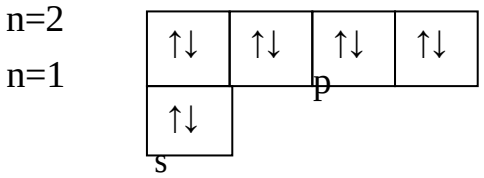
Теория химической связи дает возможность описать распределение электронной плотности в молекуле. *Химическая связь имеет место там, где электронная плотность между атомами наибольшая.*

Для приближенной оценки электронной плотности между атомами существует два метода: *метод молекулярных орбиталей (МО)* и *метод валентных связей (ВС).* Различают следующие основные типы химической связи: *ковалентную,* осуществляемую общей парой электронов; *ионную,* как результат электростатического взаимодействия разных по заряду ионов (ионы образуются за счет полного перехода некоторых внешних электронов одного атома к другому, более электроотрицательному), и *металлическую.* Донорно-акцепторная и водородная связи рассматриваются как разновидности ковалентной связи.

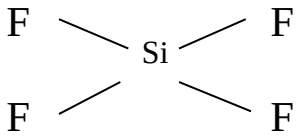
Вопросы и задания

Пример. Пользуясь электронной структурой атома кремния в возбужденном состоянии (см. пример 2 в разделе 3), объясните механизм образования молекулы SiF_4 и иона $[SiF_6]^{-2}$.

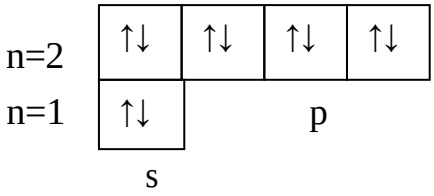
Решение. Атом фтора имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^5$:



Четыре не спаренных электрона возбужденного атома кремния участвуют в образовании четырех ковалентных связей с четырьмя атомами фтора, имеющими по одному не спаренному электрону:



F^--ионы имеют электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6$ – все валентные электроны в нём спарены:



Базовый уровень

1. Укажите тип химической связи в молекулах H_2, Cl_2 и HCl. Приведите схему перекрывания электронных облаков. Какие типы химической связи реализуются в NH_4^+-ионе?

2. Установите пространственную структуру следующих молекул: H_2S, SiH_4 и PH_3.

3. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF, имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

4. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы $BeCl_2$ и тетраэдрическое строение молекулы CH_4?

5. Сколько не спаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Почему фтор не проявляет валентность, равную семи, хотя является электронным аналогом хлора?

6. Как метод МО объясняет то, что в молекулярном ионе F_2^+ энергии связи (318 кДж/моль) больше, чем в молекуле F_2 (159 кДж/моль)? Какая форма записи отражает в методе МО строение F_2^+ и F_2?

Повышенный уровень

1. Опишите с позиций метода валентных связей (ВС) электронное строение молекулы BH_3 и иона $[BH_4]^-$.

2. Сравните способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4, NH_3 и ионе NH_4^+.

3. Что такое σ-связь и π-связь? Дайте объяснение на примере молекул $C1_2$, N_2 и C_2H_4.

4. Как метод МО объясняет, почему молекулярный ион He_2^+ энергетически устойчив, тогда как молекула He_2 не существует? Какая форма записи отражает в методе МО строение He_2^+? Обладает ли ион He_2^+ парамагнитными свойствами? Почему?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов. Практическое занятие 4. Химическая термодинамика. Энергетика химических процессов. Направленность химических процессов

Цель занятия: ввести первый закон термодинамики как закон сохранения энергии термодинамической системы, раскрыть его физическое содержание при рассмотрении конкретных процессов, продолжить формирование умений описывать тепловые процессы физическими величинами и законами;

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;

Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников

Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.

Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников

Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность работы. Синтез новых соединений и изучение неизвестных ранее физико-химических свойств является актуальным и с точки зрения химической науки имеет фундаментальный характер. С момента возникновения химической термодинамики одной из важнейших задач этой науки является определение стандартных термодинамических функций индивидуальных веществ. Такие данные необходимы прежде всего, для расчета равновесий химических реакций при различных температурах и давлении. При этом лимитирующим фактором в таких расчетах является, как правило, относительно низкая точность в определении энтальпии химической реакции, которая вычисляется как алгебраическая сумма энтальпий образования реагентов. В измерениях энтропии допустимы большие погрешности, особенно, если речь идет о реакциях с участием конденсированных веществ. В этом отношении определение стандартных энтальпий образования и абсолютных энтропий индивидуальных веществ является необходимой и актуальной задачей химической науки и технологии.

Теоретическая часть

Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется *термодинамикой.*

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе: рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменение сопровождаются поглощением или выделением энергии обычно в виде теплоты.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*.

При любом процессе выполняется закон сохранения энергии. *Теплота* Q, *поглощенная системой, идет на изменение её внутренней энергии* ΔU *и на совершение работы* A*:*

$$Q = \Delta U + A. \qquad (4.1)$$

Внутренняя энергия характеризует скрытую в веществе энергию (кинетическую и потенциальную), которая высвобождается при физических и химических процессах.

Тепловым эффектом реакции называется количество выделенного или поглощенного тепла. Стандартный тепловой эффект соответствует стандартным условиям проведения реакций: Т = 298,15 К, Р = 101,3 кПа. *Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме системы, равен изменению внутренней энергии:*

$$Q_V = \Delta U. \qquad (4.2)$$

Большинство химических реакций протекает при постоянном давлении. *Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии:*

$$Q_p = \Delta H. \qquad (4.3)$$

Энтальпия равна сумме внутренней энергии и работы расширения:

$$H = U + pV. \qquad (4.3)$$

Поэтому *энтальпию определяют как энергию расширенной системы,* ее теплосодержание.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются *экзотермическими*. При их протекании теплосодержание системы уменьшается $(\Delta H < 0)$. При протекании же эндотермических реакций, идущих с поглощением тепла, теплосодержание увеличивается $(\Delta H > 0)$.

В зависимости от характера происходящего процесса различают теплоты образования, сгорания, растворения и т.д. Понятие о теплоте образования вещества является одним из важнейших в термохимии.

Теплотой образования $(\Delta H_{\text{образ.}})$ *называют тепловой эффект реакции образования одного моль сложного вещества из простых, устойчивых при стандартных условиях* $(T = 298{,}15\ K;\ P = 101{,}3\ кПа)$. Теплоты образования некоторых веществ приведены в таблице 6.1. Обратите внимание на то, что *теплоты образования простых веществ*, устойчивых при стандартных условиях, *приняты равными нулю*.

Тепловой эффект химической реакции зависит от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её проведения. Тепловые эффекты зависят от строения реагирующих молекул, поэтому теоретически рассчитать их невозможно. Закон Гесса позволяет на основании ограниченного количества опытных данных по теплотам образования вычислять тепловые эффекты большого числа реакций.

Основным законом термохимии является *закон Гесса*, в основе которого лежит закон сохранения энергии:

Таблица 4.1 – Теплоты образования некоторых веществ

Вещество	$\Delta H_{\text{образ.}}$, *кДж/моль*	*Вещество*	$\Delta H_{\text{образ.}}$, *кДж/моль*
Al_2O_3(т)	–1675	H_2O(г)	–242
$Al_2(SO_4)_3$(т)	–3434	H_2S(г)	–20
CH_4(г)	–75	MgO(т)	–601
C_2H_6(г)	–85	$Mg(NO_3)_2$(т)	–790
C_6H_6(ж)	49	NO_2(г)	33
CO(г)	–110	$NaHCO_3$(т)	–914
CO_2(г)	–393	Na_2CO_3(т)	–1129
COS(г)	–137	Na_2S(т)	–372
HCl(г)	–92	Na_2SO_3(т)	–1090
HNO_3(ж)	–173	Na_2SO_4(т)	–1388
CuO(т)	–165	$POCl_3$(ж)	–597
$Cu(NO_3)_2$(т)	–307	PCl_5(т)	–369

H_2O(ж)	–286	SO_2(г)	–297

В соответствии с законом Гесса: *тепловой эффект ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту другого ряда последовательных реакций, если исходные вещества и продукты превращений одинаковы*. На основании этого подхода с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. *Термохимическими называются химические уравнения, в которых указаны тепловые эффекты реакций*.

Известно, что в неизолированных системах при отсутствии внешних воздействий самопроизвольно происходят экзотермические реакции ($\Delta H < 0$). Особенностью химических превращений является участие в них большого числа частиц. Для таких систем наиболее вероятно состояние беспорядка, характеризуемое энтропией S. Изменение энтропии при химических реакциях рассчитывается на основании следствия из закона Гесса. Качественно знак изменения энтропии можно оценить, сопоставив количество газообразных веществ до и после реакции.

Вопросы и задания

Пример 1. Вычислить стандартную теплоту образования оксида железа (+3) по следующим термохимическим уравнениям:

$$1)\ 2Fe_{(т)} + O_{2(г)} = 2FeO_{(т)};\ \Delta H_1 = -532\ кДж;$$

$$2)\ 4FeO_{(т)} + O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(т)};\ \Delta H_2 = -584\ кДж.$$

Решение. Запишем термохимическое уравнение образования Fe_2O_3 из простых веществ:

$$3)\ 2Fe_{(т)} + 1{,}5O_{2(г)} = Fe_2O_{3(т)};\ \Delta H_{х.р.} = ?\ кДж.$$

Для того чтобы из двух данных уравнений получить искомое 3), нужно уравнение 2) разделить на два и сложить с уравнением 1). Такие же алгебраические действия проведем с тепловыми эффектами данных реакций и получим искомую величину $\Delta H_{х.р.}$:

$$2Fe_{(т)} + 1{,}5O_{2(г)} = Fe_2O_{3(т)};\ \Delta H_{х.р.} = 0{,}5\cdot(-584) - 532 = -824\ кДж/моль.$$

Для расчета тепловых эффектов химических реакций часто используют первое следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{х.р.} = \sum \Delta H^{обр.}_{кон.} - \sum \Delta H^{обр.}_{исх.} \qquad (4.4)$$

Пример 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения этана исходя из стандартных теплот образования. Какое количество теплоты выделится или поглотится, если: а) сгорает 90 г этана; б) образовалось 89,6 дм^3

CO_2 (н.у.).

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана в расчете на 1 моль:

$$C_2H_{6(г)} + 3{,}5O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)};\ \Delta H_{х.р.} = ?\ кДж.$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = 3\Delta H^{обр.}_{H_2O} + 2\Delta H^{обр.}_{CO_2} - \Delta H^{обр.}_{C_2H_6},$$

$\Delta H^{обр.}_{O_2} = 0$, так как это простое вещество.

Подставим значения теплот образования из таблицы 6.1:

$$\Delta H_{х.р.} = 3\cdot(-286) + 2\cdot(-393) + 85 = -1559\ кДж/моль.$$

Поскольку $\Delta H_{х.р.} < 0$, реакция экзотермическая.

По уравнению реакции сгорает 1 моль C_2H_6, т.е. 30 г. По условию задачи в реакцию вступило 90 г C_2H_6, что составляет:

$$n(C_2H_6) = \frac{m_{C_2H_6}}{M_{C_2H_6}} = \frac{90\ г}{30\ г/моль} = 3\ моль.$$

Тогда количество тепла, выделенного при сгорании 90 г этана, будет:

$$Q = n\Delta H_{х.р.} = 3 \cdot (-1559) = -4677\ кДж.$$

По уравнению реакции из одного моль этана образуется 2 моль CO_2. Напомним, что моль газа, при н.у., занимает объем 22,4 дм^3. По условию задачи образовалось 89,6 дм^3 CO_2, что составляет:

$$n = \frac{V_{CO_2}}{22{,}4} = \frac{89{,}6}{22{,}4} = 4\ моль.$$

Количество тепла, выделяемое при этом, равно:

$$Q = n\Delta H_{х.р.} = 4\cdot(-1559) = -6236\ кДж.$$

Тепловой эффект химической реакции можно также вычислить, используя второе следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания конечных веществ:

$$\Delta H_{х.р.} = \sum \Delta H^{сгор.}_{исх.} - \sum \Delta H^{сгор.}_{кон.}. \qquad (4.5)$$

Теплотой сгорания вещества $\Delta H^{сгор.}$ *называется тепловой эффект реакции окисления одного моль вещества кислородом с образованием высших (устойчивых) оксидов.* Для органических соединении теплотой сгорания называется тепловой эффект

реакции полного сгорания 1 моль данного органического вещества с образованием CO_2 и H_2O. Стандартные теплоты сгорания приведены в таблице 6.2. Обратите внимание на то, что теплоты сгорания высших оксидов (CO_2 и H_2O) равны нулю.

Пример 3. Рассчитайте тепловой эффект реакции этерификации исходя из стандартных теплот сгорания.

Таблица 4.2 – Стандартные энтальпии сгорания некоторых соединений

Вещество	$\Delta H^{сгор.}$, *кДж/моль*	*Вещество*	$\Delta H^{сгор.}$, *кДж/моль*
CO	-283	CH_3COOH	-874
CH_4	-890	$CH_3COOC_2H_5$	-2254
C_2H_2	-1300	C_2H_3COOH	-1370
C_2H_6	-1560	H_2	-286
C_2H_5OH	-1367	NH_3	-383
		N_2O	-69

Какое количество теплоты выделится или поглотится, если в реакцию вступило 138 г этанола?

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции:

$$C_2H_5OH_{(ж)} + CH_3COOH_{(ж)} \xrightleftarrows{[H^+]} CH_3COOC_2H_{5(ж)} + H_2O_{(ж)};\ \Delta H_{х.р.} = ?\ кДж.$$

Тепловой эффект химической реакции рассчитаем по второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = \Delta H^{сгор}_{C_2H_5OH} + \Delta H^{сгор}_{CH_3COOH} - \Delta H^{сгор}_{CH_3COOC_2H_5}$$

$\Delta H^{сгор}_{H_2O} = 0$, так как вода – это высший оксид.

Подставим численные значения теплот сгорания из таблицы 6.2:

$$\Delta H_{х.р.} = -1367 - 874 + 2254 = 13\ кДж/моль,$$

так как $\Delta H_{х.р.} \succ 0$, реакция эндотермическая.

По уравнению реакции реагирует 1 моль C_2H_5OH. По условию задачи в реакцию вступило 138 г C_2H_5OH, что составляет:

$$n = \frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{138\ г}{46\ г/моль} = 3\ моль.$$

Тогда количество тепла, поглощенного в данной реакции:

$$Q = n\Delta H_{х.р.} = 3 \cdot 13 = 39\ кДж.$$

Следствия из закона Гесса применяются также при термохимических расчетах для определения теплот образования или сгорания исходных веществ или продуктов реакции.

Пример 4. Вычислите стандартную теплоту образования бензола на основании термохимического уравнения реакции его сгорания:

$$C_6H_{6(г)} + 7{,}5O_{2(г)} = 6CO_{2(г)} + 3H_2O_{(г)};\ \Delta H_{х.р.} = -3133\ кДж/моль.$$

Решение. По первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = 3\Delta H^{обр.}_{H_2O} + 6\Delta H^{обр.}_{CO_2} - \Delta H^{обр.}_{C_6H_6}.$$

$\Delta H^{обр.}_{O_2} = 0$, так как это простое вещество. Выразим теплоту образования бензола:

$$\Delta H^{обр.}_{C_6H_6} = 3\cdot\Delta H^{обр.}_{H_2O} + 6\cdot\Delta H^{обр.}_{CO_2} - \Delta H_{х.р.}.$$

Подставим численные значения из таблицы 6.1:

$$\Delta H^{обр.}_{C_6H_6} = 6\cdot(-393) + 3\cdot(-242) + 3133 = 49\ кДж/моль.$$

Пример 5. Вычислите стандартную теплоту сгорания ацетилена C_2H_2 на основании термохимического уравнения:

$$C_2H_{2(г)} + CO_{(г)} + H_2O_{(ж)} \longrightarrow CH_2{=}CHCOOH_{(ж)};\ \Delta H_{х.р.} = -213\ кДж/моль.$$

акриловая кислота

Решение. По второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{х.р.} = \Delta H^{сгор}_{C_2H_2} + \Delta H^{сгор}_{CO} + \Delta H^{сгор}_{H_2O} - \Delta H^{сгор}_{C_2H_3COOH},$$

где $\Delta H^{сгор}_{H_2O} = 0.$

Отсюда выразим теплоту сгорания ацетилена:

$$\Delta H^{сгор}_{C_2H_2} = \Delta H_{х.р.} - \Delta H^{сгор}_{CO} + \Delta H^{сгор}_{C_2H_3COOH}.;$$

$$\Delta H^{сгор}_{C_2H_2} = -213 + 283 - 1370 = -1300\ кДж/моль.$$

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии при синтезе аммиака.

Для решения задачи запишем уравнение реакции в расчете на 1 моль аммиака:

$$0{,}5N_2 + 1{,}5H_2 = NH_3;\ \Delta S_{х.р.} = ?\ Дж/моль\cdot К.$$

Знак изменения энтропии можно установить по количеству моль газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{кон.} - n_{исх.} = 1 - (0{,}5 + 1{,}5) = -1,$$

где $n_{кон.}$ и $n_{исх.}$ – количество моль конечных и исходных веществ; Δn – изменение количества моль газообразных веществ при реакции.

Поскольку $\Delta n \prec 0,$ то в результате реакции беспорядок в системе уменьшается. Соответственно энтропия рассматриваемой системы также убывает. Произведем расчет изменения энтропии при этой реакции в соответствии со следствием из закона Гесса:

$$\Delta S^0_{x.p.} = S^0_{NH_3} - 0{,}5 \cdot S^0_{N_2} - 1{,}5 \cdot S^0_{H_2}.,$$

где S^0 – стандартные энтропии веществ.

Подставим их числовые значения:

$$\Delta S^0_{x.p.} = 192{,}8 - 0{,}5 \cdot 191{,}6 - 1{,}5 \cdot 130{,}6 = -98{,}9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

В изолированной системе (при отсутствии обмена энергией и веществом со средой) возрастание энтропии является критерием самопроизвольного протекания реакций. В приведенном примере самопроизвольное протекание прямой реакции невозможно, так как $\Delta S^0_{x.p.} \prec 0.$ Как известно, направление протекания химических процессов определяется действием двух факторов: энтальпийного $\Delta H_{x.p.}$ (стремление системы к минимуму энергии) и энтропийного $\Delta S_{x.p.}$ (стремление к достижению максимального хаоса). Они объединяются изобарно-изотермическим потенциалом:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} - T\Delta S_{x.p.} \qquad (4.6)$$

Критерием самопроизвольного протекания реакции является убыль изобарно–изотермического потенциала $\Delta G_{x.p.} \prec 0.$ Чем меньше величина $\Delta G_{x.p.}$, тем больше вероятность протекания химической реакции. Таким образом, с помощью $\Delta G_{x.p.}$ можно прогнозировать возможность химического превращения и делать практические выводы.

Пример 6. Возможно ли совместное хранение на складе этиленгликоля (антифризная жидкость) и калийной селитры (удобрение)?

Известно, что этиленгликоль, как и многие органические вещества, обладает восстановительными свойствами, а KNO_3 является окислителем. Оценим, возможно ли протекание реакции между этими веществами. Один из возможных вариантов превращения записывается следующим образом:

$$3C_2H_6O_2 + 10KNO_3 = 6CO_2 + 4H_2O + 10NO + 10KOH.$$

В соответствии со следствием из закона Гесса изобарный потенциал данного превращения может быть выражен через изобарные потенциалы образования участников превращения:

$$\Delta G_{превр} = \left(6 \cdot \Delta G^{обр}_{CO_2} + 4 \cdot \Delta G^{обр}_{H_2O} + 10 \cdot \Delta G^{обр}_{NO} + 10 \cdot \Delta G^{обр}_{KOH}\right) - \left(3 \cdot \Delta G^{обр}_{C_2H_6O_2} + 10 \cdot \Delta G^{обр}_{KNO_3}\right).$$

Подставим числовые значения из таблицы 3:

$\Delta G_{превр} = 6 \cdot (-394,6) + 4 \cdot (-228,8) + 10 \cdot 80,6 + 10 \cdot (-379,3) - (3 \cdot (-319,4) + 10 \cdot (-393,4)) =$

$= -1377,6$ кДж.

Теперь вычислим изменение изобарного потенциала химической реакции в расчете на 1 моль этиленгликоля:

$$\Delta G_{х.р..} = \Delta G_{превр} / n_{C_2H_6O_2} = -1377,6\ кДж / 3\ моль = -459,2\ кДж / моль.$$

Такому изобарному потенциалу соответствует термохимическое уравнение:

$$C_2H_6O_2 + \frac{10}{3} KNO_3 = 2CO_2 + \frac{4}{3} H_2O + \frac{10}{3} NO + \frac{10}{3} KOH;\ \Delta G_{х.р.} = ?$$

Таблица 4.3 – Значения стандартных потенциалов образования некоторых веществ $\Delta G^0_{образ.}$ *(кДж/моль)*

Вещество	$\Delta G^0_{образ.}$	*Веще ство*	$\Delta G^0_{образ.}$	*Веще ство*	$\Delta G^0_{образ.}$	*Веще ство*	$\Delta G^0_{образ.}$
LiH	–68,7	SrH_2	–140	CHF_3	–644,7	$C_{10}H_8$	201,0
NaH	–33,6	BaH_2	–151	$CHClF_2$	–429,4	$H_2O_{(г)}$	–228,8
KH	–34	$Ca(OH)_2$	–899	CF_4	–888,9	$H_2O_{(ж)}$	–237,4
RbH	–27,6	$Sr(OH)_2$	–876	CCl_2F_2	–435	$H_2O_{2(ж)}$	–120,5
LiOH	–439	$Ba(OH)_2$	–855	C_2F_4	–615,7	KNO_3	–393,4
NaOH	–380	CO_2	–395	$C_2H_6O_2$	–319,4	KCl	–409,0
KOH	–379	CH_4	–50,8	$C_3H_5(OH)_3$	–477	$KMnO_4$	–729,6
RbOH	–374	CH_3F	–223,1	$C_5H_4O_2$	–112,5	MnO_2	–467,0
BeH_2	+15,5	CH_2O	–110	C_6H_5Cl	89,3	NO	80,6
CaH_2	–138	CH_2F_2	–418,3	$C_6H_5CH_3$	113,8		

Полученное изменение изобарного потенциала реакции меньше, чем изобарные потенциалы образования многих веществ. Поэтому протекание такой реакции весьма вероятно. Отсюда следует практический вывод: совместное хранение этиленгликоля и селитры *недопустимо*, так как может привести к самовозгоранию.

Критерий $\Delta G_{х.р.} \prec 0$ может быть применен и для анализа устойчивости химических соединений на основании величин их изобарных потенциалов образования. Чем меньше $\Delta G_{х.р.}$, тем прочнее молекула.

Пример 7. На основании изобарных потенциалов образования молекул сделайте вывод об устойчивости фторпроизводных молекул метана.

Выпишем из таблицы 4.3 изобарные потенциалы образования фторпроизводных:

CH_4	–50,8
CH_3F	–223,1
CH_2F_2	–418,3
CHF_3	–644,7
CF_4	–888,9

Из приведенного ряда видно, что с увеличением количества атомов фтора устойчивость молекул возрастает. Для молекул CH_4 и CF_4 можно вычислить изобарные потенциалы ($кДж/моль$) связей $\Delta G_{C-H}^{связи} = -13$ *и* $\Delta G_{C-F}^{связи} = -222,2$. Это говорит о высокой прочности связи C-F. В то же время в смешанных галогеноводородах изобарный потенциал образования не может быть рассчитан путем суммирования изобарных потенциалов связей, что связано со взаимным отталкиванием атомов.

В процессе химического превращения функция $\Delta G_{x.p.}$ убывает до тех пор, пока не наступит состояние химического равновесия. В состоянии равновесия энтальпийный и энтропийный факторы сравниваются. Условием химического равновесия является равенство $\Delta G_{x.p.} = 0,$ соответствующее равенству $\Delta H = T\Delta S.$

Табличные значения ΔH^0 и ΔS^0 относятся к стандартным условиям $(T = 298\ K;\ P = 101325\ Па).$ Формула для расчета изобарного потенциала $\Delta G^0_{x.p.}$ приобретает вид:

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T\Delta S^0_{x.p.} \qquad (4.7)$$

Эта формула имеет приближенный характер, но позволяет на основании $\Delta G^0_{x.p.} = 0$ рассчитывать температуру, соответствующую равновесному состоянию системы:

$$T_{равн} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}. \qquad (4.8)$$

При использовании этой формулы надо помнить, что размерности табличных значений не согласованы: ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS – в Дж/моль·К. Поэтому при

подстановке табличных значений значение ΔH^0 переводится в Дж/моль с помощью множителя 10^3.

Пример 8. Вычислите изобарные потенциалы для реакции

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

при температурах 600 – 1000 К, постройте график $\Delta G - T$ и сделайте вывод о направлении реакции при разных температурах.

Запишем уравнение реакции в стандартном виде:

$$2NO + O_2 = 2NO_2;\ \Delta S_{x.p.} = ?\ Дж/моль \cdot К.$$

В соответствии со следствием из закона Гесса, выразим изменение энтропии при химической реакции через энтропии участников равновесия:

$$\Delta S_{x.p.} = S^0_{NO_2} - S^0_{NO} - \frac{1}{2} S^0_{O_2} = 240 - 211 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -73{,}5\ Дж/моль \cdot К.$$

Аналогично найдем энтальпию химической реакции:

$$\Delta H^0_{x.p.} = \Delta H^{обр.}_{NO_2} - \Delta H^{обр.}_{NO} = 32 - 90 = -58\ кДж/моль.$$

Напомним, что теплоты образования простых веществ приняты равными нулю ($\Delta H^{обр.}_{O_2} = 0$).

Теперь вычислим температуру, при которой достигается термодинамическое равновесие:

$$T_{равн} = \frac{-58 \cdot 10^3}{-73{,}5} = 789\ К.$$

Изобарный потенциал при разных температурах рассчитаем по формуле с учетом множителя 10^{-3}:

$$\Delta G^0_{x.p.} = -58 + 73{,}5 \cdot 10^{-3}\ кДж.$$

Поскольку $\Delta S < 0$, то функция $\Delta G^0_{x.p.} = f(T)$ – возрастающая.

Подставляя значения температур из условия примера, найдем изобарные потенциалы (*кДж/моль*):

$$\Delta G^0_{600} = -13{,}9;\ \Delta G^0_{700} = -6{,}55;\ \Delta G^0_{800} = 0{,}8;\ \Delta G^0_{900} = 8{,}15;\ \Delta G^0_{1000} = 15{,}5.$$

На основании этих данных строим график:

T, K	600	700	800	900	1000
$\Delta G^0_{x.p.}$	–13,9	–6,55	0,8	8,15	15,5

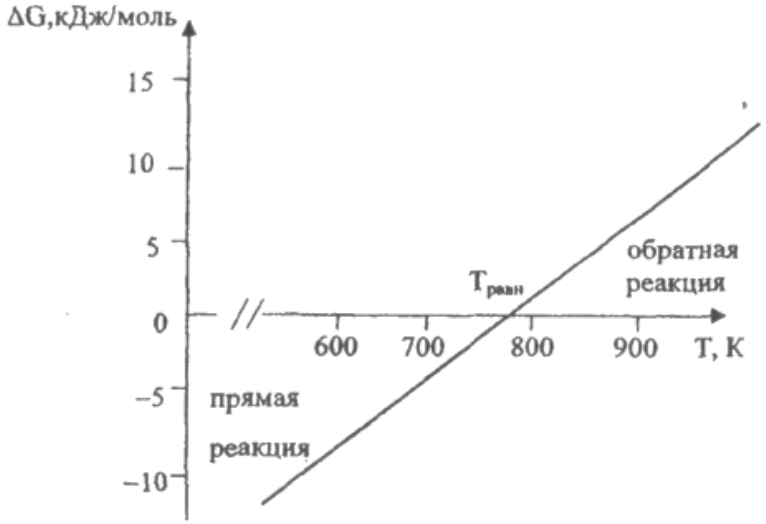


Рисунок 4.1. График зависимости изменения изобарного потенциала от температуры

Из графика следует, что при $T \prec T_{равн.}$ преобладает прямая реакция, при $T \succ T_{равн.}$ – обратная. Поскольку реакция экзотермическая, то при $T \prec T_{равн.}$ направленность реакции определяется преобладанием энтальпийного, фактора, а при $T \succ T_{равн.}$ – энтропийного фактора. Отметим, что наступление равновесия возможно только тогда, когда знаки изменения функций ΔH и ΔS одинаковы.

Базовый уровень

1. Вычислите теплоту образования подчёркнутого в уравнении вещества, исходя из термохимического уравнения

№ задачи	*Уравнения реакции*	$\Delta H_{х.р.}$, *кДж / моль*	*Ответы* $\Delta H^{обр.}$, *кДж / моль*
1	1) $4NH_3 + 5O_2 = 4\underline{NO} + 6H_2O_{(ж)}$ 2) $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O_{(ж)}$	-1169 -1530	90
2	1) $4As_{(т)} + 3O_{2(г)} = 2As_2O_{3(т)}$ 2) $As_2O_{3(т)} + O_{2(г)} = \underline{As_2O_5}_{(т)}$	-1328 -261	–925
3	1) $CuCl_{2(т)} + Cu_{(т)} = 2\underline{CuCl}_{(т)}$ 2) $Cu_{(т)} + Cl_{2(г)} = CuCl_{2(т)}$	-56 -216	–136
4	1) $2P_{(т)} + 3Cl_{2(г)} = 2PCl_{3(ж)}$ 2) $\underline{PCl_{5(т)}} = PCl_{3(ж)} + Cl_{2(г)}$	-574 88	–375

5	1) $2Pb_{(т)} + O_{2(г)} = 2PbO_{(т)}$ 2) $2\underline{PbO_{2(т)}} = 2PbO_{(т)} + O_{2(г)}$	-438 116	–277

2. Рассчитайте тепловой эффект указанной реакции исходя из стандартных теплот образования. Вычислите также количество теплоты (Q), которое выделится или поглотится, если в данную реакцию вступило m г первого вещества.

№ задачи	*Уравнения реакции*	m, *г*	*Ответы* Q, *кДж/моль*
6	$H_2S_{(г)} + CO_{2(г)} = H_2O_{(г)} + COS_{(г)}$	102	102
7	$S_{(т)} + 2CO_{2(г)} = SO_{2(г)} + 2CO_{(г)}$	64	538
8	$CO_{2(г)} + 4H_{2(г)} = CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)}$	88	–332
9	$PCl_{5(т)} + H_2O_{(г)} = POCl_{3(ж)} + 2HCl_{(г)}$	836	–680
10	$2NaHCO_{3(т)} = Na_2CO_{3(т)} + H_2O_{(г)} + CO_{2(г)}$	252	96

3. Вычислите тепловой эффект указанной реакции исходя из стандартных теплот сгорания. Рассчитайте количество теплоты, которое выделится или поглотится, если в данную реакцию вступило V $дм^3$ первого газа.

№ задачи	*Уравнения реакции*	V, $дм^3$	*Ответы* Q, *кДж/моль*
11	$2CH_{4(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)} + 4H_{2(г)}$	89,6	–140
12	$2NH_{3(г)} + 2O_{2(г)} = N_2O_{(г)} + 3H_2O_{(г)}$	67,2	–1045,5
13	$C_2H_{2(г)} + 2CO_{2(г)} = 4CO_{(г)} + H_{2(г)}$	112	590
14	$CH_{4(г)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$	44,8	496
15	$C_2H_{6(г)} + H_{2(г)} = 2CH_{4(г)}$	56	–165

4. Рассчитайте стандартную теплоту образования первого в уравнении вещества исходя из приведенного термохимического уравнения реакции и данных по $\Delta H^{обр.}$.

№ задачи	*Уравнения реакции*	$\Delta H^{обр.}$, *кДж / моль*
16	$2Al_2O_{3(т)} + 6SO_{2(г)} + 3O_{2(г)} = 2Al_2(SO_4)_{3(т)}$	–1736
17	$4NO_{2(г)} + O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)} = 4HNO_{3(ж)}$	–252
18	$2Mg(NO_3)_{2(т)} = 2MgO_{(т)} + 4NO_{2(г)} + O_{2(г)}$	510
19	$2CuO_{(т)} + 4NO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2Cu(NO_3)_{2(т)}$	–416

20	$Na_2SO_{3(т)} = Na_2SO_{4(т)} + Na_2S_{(т)}$	–176

5. По данным таблицы вычислите изменение изобарного потенциала обратимой реакции при температурах: 800, 900, 1000 и 1100 K. Вычислите также температуру, при которой осуществляется равновесие в системе. Постройте график зависимости изобарного потенциала от температуры и сделайте выводы о направлении реакции при разных температурах.

№ задачи	*Обратимая реакция*	$\Delta H^0_{х.р.}$, *кДж/моль*	$\Delta S^0_{х.р.}$, *Дж/моль·К*
1.	$SO_{2(г)} + 0{,}5O_{2(г)} = SO_{3(г)}$	–99	–93
2.	$CO_{2(г)} + C_{(т)} = 2CO_{(г)}$	+173	+176
3.	$CO_{(г)} + H_{2(г)} = C_{(т)} + H_2O_{(г)}$	–132	–134
4.	$CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$	+207	+216
5.	$C_{(т)} + 2H_{2(г)} = CH_{4(г)}$	–75	–82
6.	$3Fe_{(т)} + 2CO_{(г)} = Fe_3C_{(т)} + CO_{2(г)}$	–149	–155

Повышенный уровень

1. Исходя из уравнения реакции, дайте качественную оценку из изменения энтропии прямого процесса (учтите агрегатные состояния участников реакции). Используя мольные энтропии этих веществ, укажите, будет ли протекать данная реакция самопроизвольно в изолированной системе.

№ задачи	*Уравнение реакции*				*Мольные энтропии, Дж/моль·К*				*Ответ*
	1	2	3	4	1	2	3	4	$\Delta S^0_{х.р.}$
1.	$NH_{3(г)} + 3/4O_{2(г)} = 3/2H_2O_{(г)} + 1/2N_{2(г)}$				192	205	189	192	33,75
2.	$KClO_{3(т)} = KCl_{(т)} + 3/2O_{2(г)})$				143	83	205		247,5
3.	$2C(т) + 3H_{2(г)} = C_2H_{6(г)}$				74	131	229		-312
4.	$CH_{4(г)} + 4Cl_{2(г)} = CCl_{4(ж)} + 4HCl_{(г)}$				186	223	215	187	-115
5.	$C_6H_{6(ж)} + NH_{3(г)} = C_6H_5NH_{2(ж)} + H_{2(г)}$				173	192	191	131	-43

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR

BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов.

Практическое занятие 5. Скорость химических реакций. Химическое равновесие

Цель занятия: углубить и обобщить теоретические знания обучающихся о скорости химической реакции, закрепить знание формул выражения скорости реакций, научиться выполнять расчеты, используя данные формулы. Научиться выводить константу химического равновесия.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;
Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников
Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы. Все процессы, которые происходят вокруг нас и внутри нас, идут с преобразованием энергии и, причем с разной скоростью. Так, процесс передачи нервного импульса совершается в сотые доли секунды, процессы усвоения пищи требуют нескольких часов, а процессы старения могут длиться десятилетия.

Большое практическое значение химической кинетики состоит в том, что она разрешает определять, возможен или невозможен тот или иной процесс, и в каких условиях он происходит. Практическое значение её очевидно, так как, только зная законы

кинетики и механизм реакций можно управлять химическими процессами. От скорости химической реакции зависит выход продуктов, т.е. производительность труда и аппаратуры.

Теоретическая часть

Скорость химических реакций

Уравнения химических реакций, характеризуя многие стороны процессов, не всегда дают полное представление о сущности происходящих превращений.

Некоторые химические процессы, например, реакции разложения взрывчатых веществ, заканчиваются в течение долей секунды. Очень быстро заканчиваются реакции взаимодействия кислот, щелочей и солей в растворе. Органические же соединения в обычных условиях в большинстве случаев взаимодействуют между собой медленно. Таким образом, разные реакции совершаются в неравные промежутки времени, т.е. могут идти с различной скоростью. Поэтому на основании только уравнений одних химических реакций нельзя судить о скорости процесса.

Химическая кинетика – это учение о скорости химических процессов, их направленности и о факторах на них влияющих.

Цель и задачи химической кинетики – изыскание оптимальных параметров для проведения химического синтеза, а именно: обеспечение максимальной скорости процесса, наиболее рациональное использование сырья и энергоресурсов и др.

Установлено, что на скорость химических реакций влияют много факторов – концентрация взаимодействующих веществ, температура процесса, наличие (или отсутствие) катализатора и др.

Эксперименты показали, что увеличение концентрации взаимодействующих веществ вызывает увеличение скорости реакции.

Если в закрытом сосуде при заданной температуре реагируют два вещества в газообразном состоянии или в растворе

$$AC + BD \leftrightarrow AD + BC,$$

то скорость этой реакции определяется уменьшением концентрации (моль/дм^3) веществ AC и BD в единицу времени (секунду, минуту, час). Так как с течением времени концентрация реагирующих веществ падает, то зависимость скорости реакции от концентрации можно выразить следующим образом:

$$\overrightarrow{\upsilon} = -(\Delta C / \Delta t), \qquad (5.1)$$

где $\overrightarrow{\upsilon}$ – скорость прямой реакции, ΔC - молярная концентрация, t – время.

Графически эта зависимость изображена на рисунке 5.1.

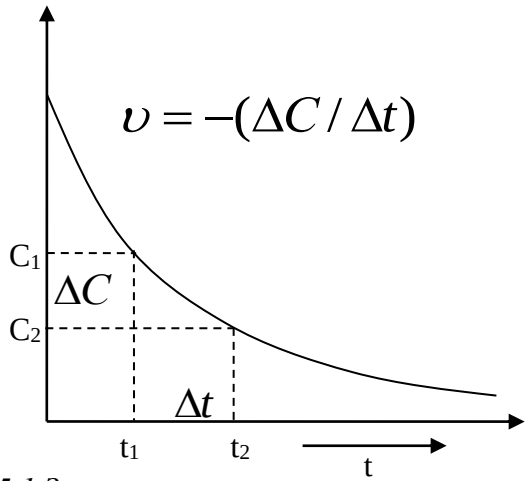


Рис. 5.1 Зависимость скорости реакции от времени

Довольно распространены реакции типа:

$$mA + nB \rightarrow cC, \qquad (5.2)$$

в которых на *m* молекул вещества *A* приходится *n* молекул вещества *B*, при этом *m* и *n* больше единицы.

Экспериментально установлено, что для такого процесса скорость прямой реакции может быть выражена следующим образом:

$$\vec{\upsilon} = \vec{k}[A]^x \cdot [B]^y, \qquad (5.3)$$

где $\vec{K}$ - константа скорости прямой реакции – величина, равная скорости реакции при концентрациях реагентов равных единице; обратно пропорциональная времени; x и y – некоторые числа, определяемые опытным путем.

Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, но *не зависит от концентраций реагирующих веществ.*

Константа скорости характеризует реакцию для определенных условий – *температура, давление, количество и качество катализатора* и т.д. Различные реакции можно сравнивать только если они протекают при строго одинаковых условиях.

Уравнения типа (5.3), устанавливающие экспериментально определенную зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, называют *кинетическими уравнениями реакций*.

Кинетические уравнения реакций (5.3) являются математическим выражением закона действия масс – основного закона химической кинетики: *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени некоторых чисел, определяемых экспериментально* (первая формулировка – Н.И. Бекетов, 1865 г; Гульдберг и Ваге, 1867 г.).

Только иногда показатели степени концентрации для данного вещества (x, y и др.) в кинетических уравнениях (5.3) совпадают с его стехиометрическим коэффициентом ($x = m$; $y = n$) в уравнении реакции. Обычно это выполняется для элементарных реакций, т.е. реакций проходящих в одну стадию.

Примеры прямых элементарных реакций:

$$NO + O \rightarrow NO_2;$$
$$H + Cl \rightarrow HCl;$$
$$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2.$$

Для таких реакций степени в кинетических уравнениях совпадают со стехиометрическими коэффициентами реагентов в уравнении реакции.

Показатель степени концентрации реагирующего вещества в кинетическом уравнении реакции (x, y и др.) называется порядком реакции по данному веществу. Так, например, для реакции (6.1.2) порядок по веществу *A* равен *x*, по *B* – *y*. Порядком же реакции в целом (*n*) является сумма порядков по каждому реагенту для данной реакции, например, для реакции (6.1.2): $n = x + y$.

Величины порядка по реагентам (*x, y* и др.) и по реакции в целом (*n*) могут быть любыми небольшими целыми числами (1, 2 и редко 3), равняться нулю или быть дробными числами (1/2, 2/3, 3/4 и др.). Например, для реакции синтеза воды

$$2H_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г)$$

порядок реакции, в зависимости от парциальных давлений водорода и кислорода, имеет дробное значение – 1, 0,5 и 0,7 (см. таблицу 5.1).

Таблица 5.1 – Зависимость порядка реакции от парциальных давлений кислорода и водорода

$p(H_2)$, Па	$p(O_2)$, Па	Вид кинетического уравнения	Суммарный порядок
130 – 2600	26600 – 53300	$\upsilon = kp_{H_2}^1 p_{O_2}^0$	1
2600 – 8000	20000 – 53300	$\upsilon = kp_{H_2}^0 p_{O_2}^{0,5}$	0,5

8000 – 50600	1330 – 5300	$\upsilon = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{,0,3}$	0,7

Необходимым условием химического взаимодействия является столкновение реагирующих частиц – молекул, атомов, ионов и др. В момент столкновения электронные облака реагентов смешиваются, образуя при этом новые связи.

Число молекул, одновременным взаимодействием между которыми в момент столкновения осуществляется акт химического превращения, называется молекулярностью реакции.

Реакции бывают моно-, би- и тримолекулярными. Тримолекулярные и тетрамолекулярные реакции очень редки. Известны лишь несколько примеров пентамолекулярных реакций.

В частности, к мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок, например, реакцию разложения молекул йода:

$$I_2(г) \leftrightarrow 2I(г).$$

Кинетическое уравнение этого процесса имеет первый порядок:

$$\upsilon = k[I_2].$$

Примеры бимолекулярных реакции:

$$2NO(г) \leftrightarrow N_2O_2(г);\ \upsilon = k[NO]^2$$

$HBr(г) + H(г) \leftrightarrow H_2(г) + Br(г);\ \upsilon = k[HBr][H]$ – кинетическое уравнение второго порядка.

Тримолекулярная реакция:

$Cl_2(г) + 2NO(г) \leftrightarrow 2NOCl(г);\ \upsilon = k[Cl_2][NO]^2$ – кинетическое уравнение третьего порядка.

Для приведенных реакций порядок и молекулярность реакций совпадают, но в общем случае они различны.

Порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии данной реакции.

Если реакция идет по стадиям, то её порядок реакции меньше или равен молекулярности реакции. Так, например, при синтезе воды (см. таблицу 5.1) при порядке реакции равному единице (n = 1; $\upsilon = kp_{H_2}^{1} p_{O_2}^{0}$), реакция – мономолекулярная; при n = *0,5* ($\upsilon = kp_{H_2}^{0} p_{O_2}^{0,5}$), реакция – мономолекулярная; при n = *0,7* ($\upsilon = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{,0,3}$), реакция – бимолекулярная.

Примечание. Необходимо помнить, что молекулярность реакции, в отличие от её порядка, всегда целое число – 0, 1, 3.

Закон действия масс справедлив только для моно-, би- и реже для тримолекулярных реакций.

При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции раскрывает его механизм. Большинство реакций – сложные и представляют собой суммарный результат нескольких элементарных процессов (двух и более). Поэтому общее сложных уравнение реакций не отражает их реальный механизм.

Для сложных реакций закон действия масс не приложим в целом, а справедлив лишь к отдельным её стадиям небольшой молекулярности. Например, общее уравнение реакции имеет вид:

$$2A + B \leftrightarrow C,$$

согласно которому является якобы тримолекулярной. Однако протекает в две стадии:

$$1)\ A + B \leftrightarrow D – очень\ быстро;$$
$$2)\ D + A \leftrightarrow C – медленно.$$

$$2A + B \leftrightarrow C.$$

Так как порядок реакции определяется молекулярностью самой медленной стадии реакции, то данная реакция – бимолекулярная и второго порядка. Следовательно, кинетическое уравнение этого взаимодействия будет иметь вид:

$$\upsilon = k[A][B], \text{ а не } \upsilon = k[A]^2[B].$$

Из (5.1) следует, что *скорость реакции – величина обратно пропорциональная времени*.

Вследствие различной скорости движения молекул, они обладают различной кинетической энергией. При этом кинетическая энергия прямо пропорциональна скорости движения молекулы.

Молекулы, которые обладают высоким запасом кинетической энергии, называются активными.

Дополнительную энергию, которую надо сообщить молекулам для перевода их в активное состояние, называют энергией активации. Химическая реакция может произойти только при столкновении активных молекул.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна числу столкновений в единицу времени.

Роль катализатора, применяемого для протекания данного химического процесса, заключается в следующем: 1) в понижении энергии активации; 2) в обеспечении необходимой ориентации реагирующих частиц.

Влияние температуры на скорость реакции

С повышением температуры увеличивается скорость движения молекул и их кинетическая энергия. Активность молекул возрастает, и скорость реакции увеличивается.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: п*ри увеличении температуры на каждые 10ºС скорость реакции возрастает примерно в 2 раза*. Для некоторых реакций скорость возрастает в 3 – 4 раза. Это зависит от природы реагирующих веществ.

Число, показывающее во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10ºС, называется температурным коэффициентом и обозначается γ.

Изменение скорости реакции от температуры может быть вычислено по формуле Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \qquad (5.4)$$

где υ_{t_2} и υ_{t_1} – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 соответственно; γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Скорость реакции в гетерогенных системах. Влияние катализатора на скорость химических реакций

Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются катализаторами. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества.Изменение скорости химической реакции под влиянием присутствующего в системе постороннего вещества, состав и количество которого к концу реакции остаются без изменений, называются катализом.

При гомогенном катализе взаимодействующие вещества и катализатор составляют однофазную систему. При гетерогенном катализе реагирующие вещества и катализатор составляют систему из нескольких фаз. При гетерогенном катализе в присутствии небольших количеств катализатора могут прореагировать относительно большие количества взаимодействующих веществ. При гомогенном катализе скорость реакции практически пропорциональна количеству катализатора.

Активность катализатора, а иногда и специфичность их действия, в большой мере зависит от температуры. Для каждого процесса, существуют определенные катализаторы, часто подбираемые экспериментальным путем.

Химическое равновесие

Все химические реакции можно разделить на два типа: обратимые и необратимые.

Многие реакции являются обратимыми, т.е. такими, при которых образовавшиеся продукты взаимодействуют между собой, превращаясь в исходные вещества.

Обратимые реакции ограничены определенным пределом: они не доходят до конца.

Общий вид уравнения обратимой реакции:

$$mA + nB \leftrightarrow pC + qD. \quad (5.5)$$

Скорости прямого и обратного процессов выражаются следующими уравнениями:

$$\vec{\upsilon} = \vec{k}[A]^m[B]^n \quad (5.6)$$

$$\overleftarrow{\upsilon} = \overleftarrow{k}[C]^p[D]^q. \quad (5.7)$$

В момент установления равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются, а продолжают протекать в противоположном направлении с равными скоростями.

Графически это может быть так, как показано на рисунке 5.1.

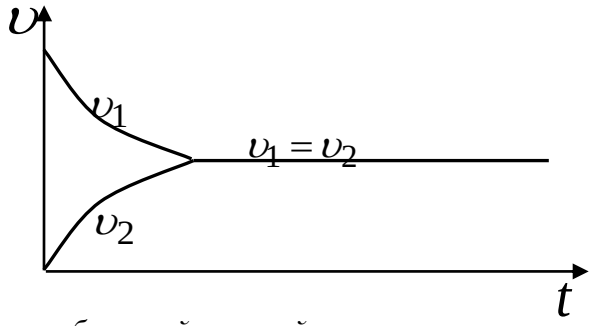


Рисунок 5.1 Зависимость прямой и обратной реакций от времени

Если скорости прямой и обратной реакций равны ($\upsilon_{пр} = \upsilon_{обр.}$ – математическое условие химического равновесия) , то правые части уравнений (5.6) и (5.7), их выражающих, также равны:

$$\vec{k}[A]^m[B]^n = \overleftarrow{k}[C]^p[D]^q. \quad (5.8)$$

На основании этого сформулировано положение, названное законом действия масс (вторая формулировка): *в момент равновесия произведение концентраций действующих масс исходных веществ на константу скорости прямой реакции равно произведению концентраций действующих масс образующихся веществ на константу скорости обратной реакции.*

Из уравнения (5.8) следует, что

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}. \quad (5.9)$$

Отношение двух постоянных величин есть величина постоянная, следовательно:

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = K^p = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}. \quad (5.10)$$

Константой химического равновесия K^p называется отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степени их стехиометрических коэффициентов.

K^p выражает закон действия масс для равновесных систем: к*онстанта химического равновесия не зависит от концентрации реагентов, но зависит от температуры и от природы реагирующих веществ.*

В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса не происходит – $\Delta G = 0$. Константа химического равновесия связана с ΔG соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^p \quad (5.11)$$

Учитывая, что $\ln K^p = 2{,}303 \lg K^p$ и R = 8,314 Дж/К·моль уравнение (5.12) преобразуется до вида:

$$\Delta G^0 = -19{,}14\ T \lg K^p \quad (5.13)$$

Пользуясь уравнением константы равновесия, можно управлять химическим процессом, что важно в технологических целях.

Если в равновесной системе $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$ увеличить концентрацию А, то в соотношении (7.1.6) для K^p, должен увеличиться числитель или уменьшиться второй сомножитель знаменателя, т.е. величина $[B]$. Это может произойти в результате смещения равновесия слева направо, приводящего к образованию новых количеств продуктов реакции – C и D.

Таким образом, при установившемся новом состоянии равновесия, концентрации всех четырех веществ, по сравнению с первоначальными, окажутся изменившимися, а значение константы равновесия не изменится.

Следовательно, для смещения равновесия слева направо необходимо или увеличить концентрацию одного из исходных веществ, или уменьшить концентрацию одного из продуктов реакции.

С помощью выражения константы равновесия можно определять концентрации веществ в момент равновесия, а если известны значения K^p и исходные концентрации веществ, то можно определить их равновесные концентрации.

Если исходную концентрацию вещества А обозначить через $C_0(A)$, а число моль его, прореагировавших к моменту равновесия, через $\Delta C(A)$, то молярная концентрация в момент равновесия определится так:

$$[A] = C_0(A) - \Delta C(A).$$

Равновесие в гетерогенных системах определяется только газовой или жидкой фазой, т.к. концентрации твердых веществ не входят в уравнение для скорости реакции.

Направление смещения равновесия системы при изменении концентрации, температуры или давления определяется принципом Ле Шателье:

«Если на обратимую систему, находящуюся в подвижном состоянии, оказать извне какое – либо воздействие, то система отвечает смещением равновесия таким образом, чтобы ослабить это воздействие».

Вопросы и задания

Задача 1. Реакция разложения оксида азота (+5), протекающая по уравнению общего вида $2N_2O_5(г) \leftrightarrow 4NO_2(г) + O_2(г)$, протекает в две стадии:

$$1)\ N_2O_5(г) \leftrightarrow N_2O_3(г) + O_2(г) – медленно;$$
$$2)\ N_2O_5(г) + N_2O_3(г) \leftrightarrow 4NO_2(г) – быстро.$$

Определите порядок и молекулярность этого процесса.

Решение. Из условий задачи следует, что скорость реакции, в целом, определяется первой стадией процесса. Итак, скорость реакции пропорциональна концентрации N_2O_5(г), т.е. процесс разложения оксида азота (+5) – реакция первого порядка, мономолекулярная.

Задача 2. Вычислите значение константы скорости при некоторой температуре для элементарной реакции $C(г) + D(г) \leftrightarrow B(г)$, если при концентрациях $[C]$ = 0,04 моль/дм^3 и $[D]$ = 0,05 моль/дм^3 скорость реакции составила $\upsilon = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Решение: Так как реакция элементарная, то уравнение реакции отражает её механизм – это реакция второго порядка, т.е. кинетическое уравнение этого процесса будет иметь вид:

$$\upsilon = \vec{k}[C][D], \text{ отсюда } \vec{k} = \frac{\upsilon}{[C][D]} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-4}}{0{,}04 \cdot 0{,}05} = 0{,}16.$$

Задача 3. Для реакции в газовой фазе

$$2A + 3B \leftrightarrow A_2B_3$$

полученная зависимость её скорости от концентрации реагентов представлена в таблице 6.2.1.

Таблица 5.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Концентрация, моль/дм^3						
Вещество *A*	0,20	0,40	0,50	0,60	1,20	0,20
Вещество *B*	0,20	0,40	0,20	0,80	0,80	1,00
Скорость реакции, моль/(дм^3·мин)	0,32	0,64	0,32	1,28	1,28	1,60

Каков порядок реакции? Вычислите константу скорости. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в два раза?

Решение:

1. Для нахождения порядка реакции прежде всего надо найти кинетическое уравнение для этой сложной химической реакции. При этом необходимо протестировать уравнения следующих типов:

1) первого порядка – $\upsilon = k[A]$; $\upsilon = k[B]$;
2) второго порядка – $\upsilon = k[A][B]$; $\upsilon = k[A]^2$; $\upsilon = k[B]^2$;
3) третьего порядка – $\upsilon = k[A]^2[B]$; $\upsilon = k[A][B]^2$.

2 Кинетическое уравнение будет соответствовать действительному механизму реакции, если вычисленное из него значение константы скорости реакции будет одинаковым (или примерно одинаковым, с учетом погрешности измерения в ходе эксперимента).

3 Тестирование уравнения первого порядка вида $\upsilon = k[A]$:

$$\text{1) для первой пробы } k_1 = \frac{\upsilon_1}{[A]_1} = \frac{0{,}32}{0{,}20} = 1{,}6;$$

$$\text{2) для второй пробы } k_2 = \frac{\upsilon_2}{[A]_2} = \frac{0{,}64}{0{,}40} = 1{,}6;$$

$$\text{3) для третьей пробы } k_3 = \frac{\upsilon_3}{[A]_3} = \frac{0{,}32}{0{,}50} = 0{,}64.$$

Так как значение константы скорости не одинаковы для исследованных проб, то кинетическое уравнение первого порядка вида $\upsilon = k[A]$ не соответствует механизму данной реакции.

Тестирование уравнения первого порядка вида $\upsilon = k[B]$:

$$\text{1) для первой пробы } k_1 = \frac{\upsilon_1}{[B]_1} = \frac{0{,}32}{0{,}20} = 1{,}6;$$

$$\text{2) для второй пробы } k_2 = \frac{\upsilon_2}{[B]_2} = \frac{0{,}64}{0{,}40} = 1{,}6;$$

$$\text{3) для третьей пробы } k_3 = \frac{\upsilon_3}{[B]_3} = \frac{0{,}32}{0{,}20} = 1{,}6;$$

$$\text{4) для четвертой пробы } k_4 = \frac{\upsilon_4}{[B]_4} = \frac{1{,}28}{0{,}80} = 1{,}6;$$

$$\text{5) для пятой пробы } k_5 = \frac{\upsilon_5}{[B]_5} = \frac{1{,}28}{0{,}80} = 1{,}6;$$

6) для шестой пробы $k_6 = \frac{\upsilon_6}{[B]_6} = \frac{1{,}60}{1{,}00} = 1{,}6.$

Итак, кинетическое уравнение данной реакции: $\upsilon = k[B]$; константа скорости – $k = 1{,}6$.

4 Увеличение давления в системе в два раза повысит концентрации реагентов *A* и *B* тоже в два раза, что приведёт в возрастанию скорости реакции также в два раза. Это можно подтвердить расчетом:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \frac{2k[B]}{k[B]} = 2.$$

Задача4 На сколько надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз (γ =2,3)?

Решение

Расчет проведём по формуле Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ где } \frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = 50;\ \gamma = 2{,}3; \text{ отсюда } 50 = 2{,}3^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Прологарифмируем обе части полученного равенства:

$$\frac{t_2 - t_1}{10} \lg 2{,}3 = \lg 50$$

и после его решения получим $\Delta t \approx 47\ ^0$C.

Ответ: Чтобы скорость реакции возросла в 50 раз надо повысить температуру на 47 ^{0}C.

Задача 5. При 393 К реакция заканчивается за 10 минут. За сколько минут эта реакция закончится при 363 К (γ =3,0)?

Решение

Как известно, что между скоростью химической реакции и её продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость:

$$\frac{\upsilon_{t_2}}{\upsilon_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах t_1 и t_2 соответственно.

Следовательно, уравнение (7.2.2.1) можно записать в следующем виде:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

откуда

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 10 \cdot 3^{\frac{393 - 363}{10}} = 270 \text{ мин.}$$

Ответ: при температуре 363 К эта реакция заканчивается за 270 минут

Базовый уровень

Задача 1 Определите изменение скорости прямых элементарных газовых реакций при увеличения давления в два раза:

1) $H_2 + O \rightarrow H + OH$; *2)* $Cl + H \rightarrow HCl$;

3) $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$; *4)* $NO + O \rightarrow NO_2$.

Для каждой реакции определите порядок и молекулярность и напишите кинетическое уравнение.

Задаач 2 Результаты изучения скорости реакции между веществами *A* и *B* представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Концентрация, моль/дм^3				
Вещество *A*	0,10	0,20	0,20	0,10
Вещество *B*	0,10	0,10	0,20	0,05
Скорость реакции, моль/(дм^3·мин)	0,004	0,016	0,016	0,004

Каков порядок и молекулярность реакции? Вычислите константу скорости.

Задача 3 При увеличении концентрации вещества *A* в 1,6 раза скорость реакции возрастает в 2,93 раза. Каков порядок реакции по веществу *A*? Ответ: n_A = 1,83.

Задача 4. Составьте выражение для константы равновесия гомогенного процесса, описываемого уравнением:

$$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2 .$$

Задача 5. Для равновесной газообразной системы

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \text{ , } K^p = 1{,}0 \text{ (при 830 ºС).}$$

Определите концентрации всех веществ в момент равновесия, если начальная концентрация $C_0(CO)$ = 2 моль/дм^3 и $C_0(H_2O)$ = 3 моль/дм^3.

Задача 6 Как изменится скорость реакции

$$2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O ,$$

если концентрации всех газов увеличить в три раза? В сторону прямой или обратной реакции сместится химическое равновесие?

Повышенный уровень

Задача 1 Реакция проходит в газовой фазе:

$$A + 2B + D \leftrightarrow C.$$

При увеличении концентрации реагента *A* в 2 раза скорость реакции возросла в 2 раза. При увеличении концентрации реагента *B* в 2 раза скорость реакции не изменилась. При увеличении концентрации реагента *D* в 2 раза скорость реакции возросла в 4 раза.

Как выглядит кинетическое уравнение этой реакции? Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза? Ответ: скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза возрастет в 27 раз.

Задача 2 При 25 ^{0}С константа скорости реакции в газовой фазе

$$N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$$

имеет следующие значения:

P, Па	21590	34660	89040
k(усл. единицы)	4,4	4,8	6,0.

Почему константа скорости возрастает при увеличении давления? Почему константа скорости названа константой, если она зависит от давления?

Задача 3. В каком направлении сместится равновесие реакции

$$4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2 \text{ , } \Delta H^0_{x.p.} = -114{,}42 \text{ кДж/моль,}$$

если: 1) повысить концентрацию O_2; 2) увеличить концентрацию H_2O; 3) понизить давление; 4) повысить температуру на 50 ^{0}С (температурный коэффициент прямой реакции $\gamma_{пр}$ = 2, а $\gamma_{обр.}$ = 3)?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций /

Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 c. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 c. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 6. Растворы

Практическое занятие 6. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Растворы электролитов. Растворы неэлектролитов

Цель занятия: формирование базовых знаний о способах определения свойств и концентраций растворов и навыков проведения расчетов.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;
Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников
Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы. Современная молекулярная теория растворов представляет собой обширную, интенсивно развивающуюся область молекулярной физики. Молекулярная теория жидких растворов опирается на теорию чистых однокомпонентных жидкостей и теорию межмолекулярных сил. Растворы электролитов - особый класс конденсированных ионно-молекулярных систем. Чрезвычайная сложность изучаемого объекта предопределяет многочисленные трудности и проблемы в этой отрасли научного познания.

Теоретическая часть

Способы выражения концентрации растворов

Растворами называют термодинамически устойчивые однородные системы, состоящие из двух и более компонентов (растворенных веществ и растворителя). Растворенные вещества – это компоненты раствора, которые меняют свое агрегатное состояние при его образовании. Растворитель – вещество, не изменяющее своего агрегатного состояния при образовании раствора.

Наиболее широкое распространение получили водные растворы, растворителем в которых является вода.

Важнейшей характеристикой растворов является их концентрация – масса или количество вещества, содержащиеся в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Массовая доля вещества X – масса вещества $\mathrm{m(X)}$ (в г), содержащаяся в 100 г раствора:

$$\omega(X),\% = \frac{m(X)}{m_{р-ра}} \cdot 100. \qquad (6.1)$$

Моляльная концентрация – количество моль вещества $\mathrm{n(X)}$, содержащееся в одном килограмме (или в 1000 г) растворителя:

$$C_m(X),\ \frac{\text{моль}}{\text{кг}} = \frac{n(X)}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X) m_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \qquad (6.2)$$

Молярная концентрация – количество моль вещества $\mathrm{n(X)}$, содержащееся в одном дм^3 (или в 1000 см^3) растворителя:

$$C_M(X),\ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X) V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \qquad (6.3)$$

Молярная концентрация количества эквивалента (нормальность или эквивалентная концентрация) – количество моль эквивалента вещества X, содержащееся в одном дм^3 (или в 1000 см^3) растворителя:

$$C(\frac{1}{z_x}X),\ \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{n(\frac{1}{z_x}X)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z_x}X) V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \qquad (6.4)$$

где $n(\frac{1}{z_x})$ и $M(\frac{1}{z_x})$ – количество моль эквивалента вещества (в моль-экв) и его эквивалентная масса (г/моль) соответственно.

Примечание. Число $\mathrm{Z_x}$ называют *эквивалентным числом* или *числом эквивалентности* – $\mathrm{Z_x} \succ 1$. Значение $\mathrm{Z_x}$ определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество. Так, в частности, для для веществ, участвующих в ОВ-реакциях, эквивалентное число $\mathrm{Z_B}$ для восстановителя равно числу электронов, которое он отдает, а для окислителя – числу электронов, которое он принимает. Например, для

аниона MnO_4^- в зависимости от характера реакции Z_x может быть равно 5, 3, 1, например:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 5H_2O$; $Z_x = 5$; $Э(MnO_4^-) = 1/5$ моль;

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$; $Z_x = 3$; $Э(MnO_4^-) = 1/3$ моль;

$MnO_4^- + 1e^- = MnO_4^{2-}$; $Z_x = 1$; $Э(MnO_4^-) = 1/1$ моль.

Следовательно, в этих реакциях эквивалент окислителя MnO_4^- соответственно равен 1/5, 1/3 и 1 моль.

Необходимо всегда помнить, что значение эквивалента любого вещества X не превышает единицы, т. е. $Э(X) \le 1$.

Определение эквивалентных чисел неодинаково для обменных и ОВ-реакций.

В обменных реакциях эквивалентное число определяют по стехиометрии реакции. Если для реакции вида

$\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$

на один моль вещества A требуется $\nu_B B/\nu_A A$ моль вещества B, то $Z_A = \nu_B/\nu_A$.

Мольная доля – отношение количества моль вещества N(X) к общему числу моль всех веществ $N_\Sigma(X_i)$, составляющих раствор:

$$\alpha(X) = \frac{N(X)}{N_\Sigma(X_i)} \qquad (6.5)$$

Титр раствора вещества X – масса вещества m(X) (в г), содержащаяся в одном $см^3$ раствора:

$$T(X), \frac{г}{см^3} = \frac{m(X)}{V_{р-ра}}. \qquad (6.6)$$

Титр раствора вещества B по определяемому веществу X – масса вещества m(X) (в г), соответствующая одному $см^3$ стандартного раствора вещества B:

$$T(B/X), \frac{г}{см^3} = \frac{m(X)}{V(B)_{р-ра}}. \qquad (6.7)$$

Весьма важным параметром растворов является их плотность – отношение массы раствора (в кг) к объёму этого раствора:

$$\rho, \frac{кг}{м^3} = \frac{m_{р\text{-}ра}}{V_{р\text{-}ра}} \qquad (6.8)$$

Примечание. В химии чаще применяют размерность плотности растворов в $г/см^3$.

Для проведения расчетов полезно знать формулу (9), связывающую количество моль эквивалента вещества X с различными видами концентраций его растворов.

$$n(\frac{1}{z_x}X), моль = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)} = \frac{T(X)V(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)} = \frac{T(B/X)V(B)}{M(\frac{1}{z_x}X)} =$$

$$= \frac{C(\frac{1}{z}X)V(X)}{1000} = \frac{\omega(X),\%\rho_{р\text{-}ра}V(X)}{100M(\frac{1}{z_x}X)}. \qquad (6.9)$$

При приготовлении растворов с различной массовой долей весьма полезным является так называемое правило смешения (или правило «креста»).

Схема «креста» имеет вид:

$$\omega_1, \% \quad \rightarrow \quad m_1, \text{ г}$$

$$\omega_x, \%$$

$$\omega_2, \% \quad \rightarrow \quad m_2, \text{ г.}$$

где $\omega_1, \%$ и $\omega_2, \%$ – массовые доли исходных растворов;

$m_1 = |\omega_2 - \omega_x|$ и $m_2 = \omega_1 - \omega_x$ – массы исходных растворов (в г) после смешения которых будет получен раствор с массовой долей $\omega_x, \%$.

Растворы электролитов

Электролитами называются вещества, которые при растворении в воде подвергаются протолизу (диссоциируют или распадаются) на ионы и проводят электрический ток. Неорганические кислоты, основания и соли являются электролитами.

Сила электролита характеризуется степенью протолиза (α), которая показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N), к общему числу молекул электролита в растворе (N_o), и выражается в процентах:

$$\alpha = \frac{N}{N_o} \cdot 100\%. \qquad (6.10)$$

Условно считают электролиты, подвергшиеся протолизу на 3% и менее (т.е. $\alpha \leq 3\%$) – слабыми, а на 30% и более ($\alpha \geq 30\%$) – сильными.

В растворе слабого электролита устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их распада – ионами. Например, в растворе слабой одноосновной кислоты:

$$HA \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} H^+ + A^-$$

Константа такого равновесия выражается через равновесные концентрации соответствующих частиц в растворе и называется *константой протолиза или константой диссоциации* $K_a(HA)$:

$$K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \qquad (6.11)$$

Многоосновные кислоты распадаются ступенчато, каждая ступень из которых характеризуется своей константой. Например:

$$H_2S \xrightleftharpoons{H_2O} H^+ + HS^-;\ K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]};$$

$$HS^- \xrightleftharpoons{H_2O} H^+ + S^{2-};\ K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}.$$

Согласно закону разбавления Оствальда, K_a и α связаны уравнением:

$$K_a(HA) = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha}, \qquad (6.12)$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/дм^3.

При $\alpha << 1$ уравнение упрощается:

$$K_a(HA) = \alpha^2 \cdot C. \qquad (6.13)$$

Для расчетов, связанных с протолизом кислот, часто используют не K_a, а показатель константы протолиза (диссоциации) pK_a, который равен:

$$pK_a = -\lg K_a. \qquad (6.14)$$

С возрастанием K_a, т.е. с увеличением силы кислоты, значение pK_a уменьшается, следовательно, чем больше pK_a, тем слабее кислота. Так, значения pK_a для слабых кислот от CH_3COOH до HCN лежат в пределах от 4,76 до 9,21.

Для одноосновных кислот, например, уксусной – CH_3COOH, концентрации $[H^+]$ и $[A^-]$ равны и составляют:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha C.$$

С учетом уравнения (10.2.4) имеем:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] \approx \sqrt{K_a \cdot C}\,.$$

Растворы неэлектролитов

Разбавленные растворы веществ-неэлектролитов обладают рядом физико-химических свойств, для которых количественное выражение этих свойств зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворённого вещества и растворителя (коллигативные свойства). Некоторые из этих свойств используются для определения молекулярной массы растворённого вещества.

Так, в соответствии со *вторым законом Рауля*: повышение температуры кипения ($\Delta t_{кип.}$) или понижение температуры кристаллизации ($\Delta t_{кр}$) разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально числу частиц растворённого вещества и не зависит от его природы:

$$\Delta t_{кр} = KC_m, \qquad (6.15)$$

$$\Delta t_{кип.} = EC_m, \qquad (6.16)$$

где Δt – понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора, град; K и E – криоскопическая и эбуллиоскопическая константы

соответственно; C_m – моляльная концентрация растворённого вещества, моль/1000 г растворителя.

Примечание. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы представляют собой понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения для растворов неэлектролитов при их концентрациях равных 1 моль/дм^3.

Если m (г) неэлектролита, имеющего мольную массу M, растворены в $m_{р\text{-}ля}$ (г) растворителя, то:

$$\Delta t_{зам} = K_{зам} \cdot \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва}} \cdot \frac{1000}{m_{р-ля}},\ градус \qquad (6.17)$$

$$\Delta t_{кип} = E_{кип} \cdot \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва}} \cdot \frac{1000}{m_{р-ля}},\ градус \qquad (6.18)$$

Формулы позволяют определить температуры замерзания и кипения растворов неэлектролитов по их концентрации, а также находить мольную массу растворённого вещества по понижению температуры кипения или замерзания растворов.

Вопросы и задания

Пример 1. Написать молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия растворов нитрата бария и сульфата натрия.

1 Составляем молекулярное уравнение реакции:

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2NaNO_3$$

2 Переписываем это уравнения, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов, а уходящие из сферы реакции – в виде молекул, т.е. составляем полное ионное уравнение данной реакции.

$$Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2Na^+ + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow + 2Na^+ + 2NO_3^-.$$

3 Выписываем ионное уравнение реакции в окончательном виде (сокращенное ионное уравнение):

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow,$$

которое определяет суть процесса взаимодействия растворов нитрата бария и сульфата натрия.

Задача 2. Рассчитайте ионную силу растворов $RbNO_3$, $CuCl_2$ и Na_3PO_4, если их молярные концентрации равны 0,1 моль/дм^3.

Решение. 1 В растворе нитрата рубидия:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_{Rb^+} z^2_{Rb^+} + C_{NO_3^-} z^2_{NO_3^-} \right) = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot (-1)^2) = 0{,}1.$$

2 Для раствора $CuCl_2$:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_{Cu^{2+}} z^2_{Cu^{2+}} + C_{Cl} z^2_{Cl} \right) = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0{,}1 \cdot (-1)^2) = 0{,}3.$$

3 Ионы Na^+ и PO_4^{-3} создают ионную силу:

$$I = \frac{1}{2}\left(C_{Na^+} z^2_{Na^+} + C_{PO_4^{-3}} z^2_{PO_4^{-3}}\right) = \frac{1}{2}(0{,}3 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot (-3)^2) = 0{,}6.$$

Пример 3. Сколько см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей ω_1(NaOH) = 30% ($\rho_1 \approx 1{,}300$ г/см^3) надо добавить к 300 см^3 воды ($\rho(H_2O) \approx 1{,}00$ г/см^3), чтобы получить раствор с массовой долей ω_X(NaOH) = 10%?

Решение. Можно предложить три варианта решения такой задачи:

1) поэтапный расчет, с составлением системы из двух уравнений;

2) с использованием закона эквивалентов;

3) применить правило креста.

Вариант 1. Вычислим массу гидроксида натрия (m(NaOH), г), которая должна содержаться в исходном растворе с массой m_1, г:

100 г раствора с ω_1(NaOH) = 30% содержит 30 г NaOH

m_1, г раствора с ω_1(NaOH) = 30% содержит m г NaOH

Первое уравнение: $m(NaOH) = \frac{30}{100} \cdot m_1$, г $= 0{,}3 \cdot m_1$, г.

Рассчитаем массу раствора с массовой долей ω_X(NaOH) = 10%:

100 г раствора с ω_X(NaOH) = 10% содержит 10 г NaOH

(300 + m_1), г раствора с ω(NaOH) = 10% содержит m г NaOH.

Второе уравнение: $(300 + m_1) \cdot 10 = 100 \cdot m(NaOH)$.

Далее выражение для m(NaOH) из первого уравнения подставим во второе и решим вновь полученное уравнение относительно m_1 – искомой массы исходного раствора с ω_1(NaOH) = 30%:

$$(300 + m_1) \cdot 10 = 100 \cdot 0{,}3 m_1; \quad m_1 = \frac{3000}{20} = 150 \text{ г.}$$

Теперь вычислим объем, который будут занимать 150 г раствора с ω_1(NaOH) = 30%, используя формулу (8):

$$V_{р-ра}, см^3 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{150}{1{,}30} = 115{,}39.$$

Ответ: К 300 см^3 воды надо добавить 115,39 см^3 (150 г) раствора с ω_1(NaOH) = 30%, чтобы получить раствор с массовой долей ω_X(NaOH) = 10%.

Вариант 2 Удобно воспользоваться формулой (9), учитывая, что

$$n_1(NaOH) = \frac{\omega_1(NaOH) \cdot m_1}{M(NaOH)} = \frac{\omega_x(NaOH) \cdot (300 + m_1)}{M(NaOH)} = n_x(NaOH),$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$, г – масса раствора с ω_1(NaOH) = 30%;

$300 + m_1 = m_2 = \rho_2 V_2$, г.

В итоге:

$$\omega_1(NaOH) \cdot m_1 = \omega_x(NaOH) \cdot (300 + m_1); \quad m_1 = 150 \text{ г}; \quad V_1 = 115{,}39 \ см^3.$$

Вариант 3. Применим правило «креста», учитывая, что концентрация NaOH в чистой воде равна нулю:

30 % → m_1, г

10, %

0, % → m_2, г.

Вычислим массу раствора (m_1, г) с $\omega_1(NaOH) = 30\%$ и массу воды (m_2, г), которые надо смешать, чтобы получить раствор с $\omega_x(NaOH) = 10\%$:

$$m_1 = 10 - 0 = 10 \text{ г}; \; m_2 = 30 - 10 = 20 \text{ г}.$$

Итак, чтобы получить раствор с $\omega_X(NaOH) = 10\%$, надо к 20 г (20 $см^3$) воды добавить 10 г раствора с $\omega_1(NaOH) = 30\%$, а к 300 г воды надо добавить:

$$m_1' = \frac{m_1}{m_2} \cdot 300 = \frac{10}{20} \cdot 300 = 150\,г; \quad V_1,\, см^3 = 115{,}39.$$

Базовый уровень

Задача 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия следующих веществ:

а) $Pb(NO_3)_2$ и Na_2S;
б) $Cu(OH)_2$ и H_2SO_4;
в) $CaCO_3$ и HCl;
г) $FeSO_4$ и H_2S;
д) CuO и H_2SO_4.

Задача 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими краткими ионными уравнениями:

а) $H^+ + OH^- = H_2O$
б) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$
в) $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$
г) $ZnOH^+ + H^+ = Zn^{2+} + H_2O$
д) $HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$
е) $Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{2+} + 2H_2O.$

Задача 3. Рассчитайте активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в растворе сульфата калия с молярной концентрацией $C(K_2SO_4) = 0{,}1$ моль/$дм^3$.

Задача 4. Рассчитайте средний коэффициент активности для водного раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(NaOH) = 0{,}1$ моль/$дм^3$ и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

Задача 5. Вычислите произведение растворимости $Fe(OH)_2$, если в 100 $см^3$ его насыщенного раствора содержится $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ г этого гидроксида.

Задача 6. Произведение растворимости Ag_2CO_3 составляет $8 \cdot 10^{-12}$. Рассчитать растворимость карбоната серебра в моль/$дм^3$ и г/$дм^3$.

Задача 7. Вычислить растворимость CaF_2 (в моль/$дм^3$) в воде и в растворе $CaCl_2$ с концентрацией $C(CaCl_2) = 0{,}05$ моль/$дм^3$ ($ПР(CaF_2) = 4 \cdot 10^{-11}$). Во сколько раз растворимость во втором случае меньше, чем в первом? Расчеты провести с учетом и без учета ионной силы раствора.

Задача 8. Сколько $см^3$ раствора ($V_1(H_3PO_4)$) фосфорной кислоты ($C_1(H_3PO_4) = 1{,}010$ моль/$дм^3$) надо добавить к 250 $см^3$ раствора фосфорной кислоты ($C_2(H_3PO_4) = 1{,}510$ моль/$дм^3$), чтобы получить раствор с $\omega_3(H_3PO_4) = 11{,}19\%$ и $\rho_3 = 1{,}060$ г/$см^3$?

Задача 9. Какую массу кристаллогидрата карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ надо взять для приготовления 200 $см^3$ его водного раствора с массовой долей $\omega(Na_2CO_3) = 10$ % ($\rho = 1{,}102$ г/$см^3$)?

Рассчитать для полученного раствора: титр, молярную, молярную эквивалента и моляльную концентрации Na_2CO_3. Оценить абсолютную и относительную (условные!) погрешности приготовления этого раствора.

Задача 10. Вычислить молярную концентрацию количества эквивалента раствора гидроксида калия полученного при смешивании растворов: 300 $см^3$ с $C(KOH) = 0{,}8$ моль/$дм^3$ и 700 $см^3$ с $c(KOH) = 1{,}2$ моль/$дм^3$? Каков титр KOH по HCl?

Повышенный уровень

Задача 1. Сколько $см^3$ воды ($\rho(H_2O) \approx 1$ г/$см^3$) следует добавить к 1 $дм^3$ раствора хлороводородной кислоты с $C(HCl) = 1{,}5$ моль/$дм^3$, чтобы получить раствор с молярной концентрацией равной точно 1,0 моль/$дм^3$?

Задача 2**.** В каком объёме насыщенного раствора Ag_3PO_4 содержится один грамм этой соли ($ПР(Ag_3PO_4) = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$)?

Задача 3**.** В 10 $дм^3$ насыщенного раствора $CaCO_3$ содержится 0,0278 г ионов кальция. Вычислить произведение растворимости карбоната кальция.

Задача 4. Образуется ли осадок AgBr ($ПР = 6{,}0 \cdot 10^{-13}$), если слить равные объёмы растворов $AgNO_3$ и KBr с концентрациями $C(AgNO_3) = C(KBr) = 0{,}001$ моль/$дм^3$?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 7. Комплексные соединения.

Практическое занятие 7. Комплексные соединения.

Цель занятия: Сформировать у студентов системные знания о строении и свойствах комплексных соединений. Научить студентов получать комплексные соединения и на основании поведения комплексных соединений в растворах делать выводы об их устойчивости.

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;

Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников

Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.

Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников

Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы. Комплексообразование имеет большое значение при протекании биологических процессов в живых организмах. Ионы щелочных и щелочно-земельных металлов в биологических жидкостях находятся в виде аквакомплексов, а ионы d-элементов, являясь прекрасными комплексообразователями, образуют комплексы, в которых в качестве лигандов выступают аминокислоты, нуклеиновые кислоты, витамины и гормоны. Например, железо входит в состав гемоглобина. Некоторые комплексные соединения обладают биологической активностью и применяются в качестве лекарственных препаратов (витамин В12). Кроме того, образование растворимых устойчивых комплексных соединений позволяет выводить из организма соли тяжелых металлов, что способствует дезинтоксикации организма.

Теоретическая часть

Химические связи осуществляются за счёт обобщения не спаренных электронов или передачи электронов одним из атомов, вступающих в связь другому. В результате такого взаимодействия образуются устойчивые конфигурации, имеющие на валентной оболочке электронный октет. Устойчивость подобной структуры объясняется сходством в строении с инертными газами. Соединения, получающиеся подобным образом, называются бинарными.

Многие атомы или ионы, образующие бинарные соединения, могут являться донорами электронов для других атомов, групп атомов или молекул, не имеющих электронного октета. Полученные таким путём сложные молекулы называются комплексными соединениями или соединениями высшего порядка. Например, в состав комплексного соединения $K_2[PtCl_6]$ входят ионы K^+ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Центральный атом платины со степенью окисления +4, вокруг которого группируются (координируются) другие атомы, называется комплексообразователем.

Присоединяющиеся к нему ионы Cl^- называются лигандами (или аддендами).

Некоторые лиганды и их названия:

H_2O – аква; NH_3 – аммин; O^{2-} – оксо; OH^- – гидроксо; CN^- – циано; SCN^- – родано; NO_2^- – нитро; SO_3^{2-} – сульфито; NH_2OH – гидроксиламин; F^- – фторо; Cl^- – хлоро; Br^- – бромо; I^- – йодо.

Число лигандов, присоединённых к комплексообразователю, называют координационным числом (к.ч.) комплексообразователя. К.ч. (Pt^{+4}) = 6.

Ионы K^+ – внешняя координационная сфера (противоион); $[PtCl_6]^{2-}$ – внутренняя координационная сфера. Её заряд(точнее, степень окисления x) определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов: $x([PtCl_6]^{2-}) = +4 +(-1)\cdot 6 = -2$.

Если внутренняя координационная сфера имеет положительный заряд, то она называется комплексным катионом, если отрицательный – комплексным анионом. Имеется ряд соединений, в которых внутренняя координационная сфера не несёт заряда – нейтральные комплексы. Примеры указанных типов комплексных соединений:

1) катионные – $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl \xleftrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$;

$$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \xleftrightarrow{H_2O} [Cr(H_2O)_4Br_2]^+ + Br^-;$$

$$[Ni(H_2O)_6]SO_4 \xleftrightarrow{H_2O} [Ni(H_2O)_6]^{2+}\ SO_4^{2-};$$

2) анионные – $K_3[Fe(CN)_6] \xleftrightarrow{H_2O} 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-};$

$$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4] \xleftrightarrow{H_2O} 2NH_4^+ + [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-};$$

$$Na_3[AlF_6] \xleftrightarrow{H_2O} 3Na^+ + [[AlF_6]^{3-};$$

3) нейтральные (неэлектролиты) – $[Cr(H_2O)_4PO_4] \xleftrightarrow{H_2O} \times;$

$$[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] \xleftrightarrow{H_2O} \times;$$

$$[Pd(NH_2OH)_2Cl_2] \xleftrightarrow{H_2O} \times.$$

Примечание. Комплексы анионного типа также ещё называют ацидокомплексными, так как при первичном протолизе они отщепляют комплексный анион.

Алгоритмы названий комплексных соединений: 1) катионные комплексы – сначала называют внешнюю сферу, а затем в родительном падеже приводят названия лигандов внутренней сферы и русское название комплексообразователя с указанием его степени окисления арабскими цифрами, например:

$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$ – хлорид триамминхлороплатины (+2);

$[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$ –бромид тетрааквадибромохрома (+3);

$[Ni(H_2O)_6]SO_4$ – сульфат гексаакваникеля (+2);

2) название анионных комплексов начинают с внутренней сферы – название лигандов и латинского комплексообразователя с окончанием *-ат*, затем – русское название катиона внешней сферы, например:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (+3) калия;

$(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4]$ – дигидроксотетрахлороплатинат (+4) аммония;

$Na_3[AlF_6]$ – гексафтороалюминат натрия;

3) в нейтральных комплексах вначале называют лиганды (с учетом алфавита), затем следует русское название комплексообразователя без указания его степени окисления (последняя однозначно может быть определена с учетом электронейтральности комплекса), например:

$[CrPO_4(NH_3)_3]$ – триамминфосфатхром;

$[Rh(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триамминтринитрородий;

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триамминтринитрокобальт.

Связь между внешней и внутренней сферой имеет ионный характер, связь во внутренней сфере – координационный (донорно - акцепторный, семиполярный).

Внутренняя координационная сфера для комплексов катионного и анионного типов условно отделяется от внешней сферы квадратными скобками.

Существуют соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ – гексацианохромат (+3) гексаамминкобальта (+3);

$[Cr(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$ – гексанитрокобальтат (+3) гексаамминхрома (+3);

$[Pt(NH_3)_3Cl][Pt(NH_3)Cl_3]$ – амминтрихлороплатинат (+2) триамминхлороплатины (+2).

Соли некоторых металлов, особенно в концентрированных растворах, способны реагировать между собой, образуя комплексные соединения – *аутокомплексы*:

$AuCl_3 + AuCl_3 \leftrightarrow Au[AuCl_6]$ – гексахлороаурат (+3) золота (+3) ;

$CdI_2 + CdI_2 \leftrightarrow Cd[CdI_4]$ – тетрайодокадмат (+2) кадмия.

Различают первичный и вторичный протолиз комплексных соединений. Первичный протолиз – отщепление внешней сферы, обычно протекает по типу сильных электролитов. Например, для комплексов:

$$K_2[PtCl_6] \xleftarrow{H_2O} 2K^+ + [PtCl_6]^{2-};$$

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \xleftarrow{H_2O} [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-.$$

Степень первичного протолиза для разбавленных растворов комплексных соединений обычно 100 % или близка к этой величине.

Вторичному протолизу подвергаются комплексные ионы. При этом их степень протолиза весьма мала. Распад протекает по типу слабых электролитов. Тип протолиза – ступенчатый, который описывается уравнением закона действия масс.

Количественно процессы протолиза комплексных ионов характеризуется константой нестойкости ($К_{нест}$) или обратной ей величиной – константой устойчивости ($К_{уст}$).

Различают константы протолиза ступенчатые и общие. Ступенчатые константы связаны с отщеплением одного лиганда от комплексного иона или молекулы, а общие константы учитывают равновесные концентрации как лигандов, так и комплексообразователя, образующихся в ходе протолиза по всем ступеням.Например, протолиз комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ протекает в четыре ступени:

$$1)\ [Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест4} = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}][NH_3]}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 1{,}07 \cdot 10^{-2};$$

$$2)\ [Cu(NH_3)_3]^{2+} \leftrightarrow [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест3} = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}][NH_3]^2}{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]} = 1{,}86 \cdot 10^{-3};$$

$$3)\ [Cu(NH_3)_2]^{2+} \leftrightarrow [CuNH_3]^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест2} = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}][NH_3]^3}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 4{,}68 \cdot 10^{-4};$$

$$4)\ [CuNH_3]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3; \qquad K_{нест1} = \frac{[[Cu]^{2+}][NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)]^{2+}]} = 1{,}02 \cdot 10^{-4}.$$

Суммарное уравнение протолиза внутренней координационной сферы выражается общим уравнением:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \xleftarrow{4H_2O} [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3.$$

Значение общей константы нестойкости определяется произведением всех ступенчатых констант нестойкости. Например, для иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ общая константа нестойкости будет иметь вид:

$$K_{нест}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = K_{нест1} \cdot K_{нест2} \cdot K_{нест3} \cdot K_{нест4} =$$

$$= \frac{[Cu(H_2O)_4]^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{\left[[Cu(NH_3)_4]^{2+}\right]} = 9{,}51 \cdot 10^{-13}.$$

Примечание. Ступенчатый протолиз иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ в водных растворах представлен в виде, который отвечает *принципу сохранения постоянства координационного числа комплексообразователя.* Доказано, что при отрыве от комплексного иона лиганда его место занимают молекулы воды:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+} + NH_3$$

В итоге процесс должен завершиться образованием тетрааквакомплекса $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Чем больше величина константы нестойкости (или меньше константа устойчивости), тем менее устойчиво данное комплексное соединение.

Протолиз комплексного иона во многих случаях доказывается с помощью чувствительных реактивов, обнаруживающих в растворе комплексного соединения ионы комплексообразователя и лигандов.

Например, ионы меди в комплексном соединении $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ можно обнаружить, прибавив к раствору этой соли раствор сульфида натрия:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Na_2S = CuS\downarrow + 2NaCl + 4NH_3;$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + S^{-2} = CuS\downarrow + 4NH_3$$

или путем связывания аммиака в более прочный комплекс – катионы аммония:

$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 4HCl \rightarrow CuCl_2 + 4NH_4Cl;$$

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 4NH_4^+.$$

Комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой, протолиз которой проходит практически полностью – это двойные соли, например:

$$[K(H_2O)_6][Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \xleftrightarrow{H_2O} K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O;$$

алюмокалиевые квасцы

$$[2NH_4(H_2O)_6][Fe(H_2O)_6](SO_4)_2 \xleftrightarrow{H_2O} 2NH_4^+ + Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 12H_2O;$$

соль Мора.

Теория валентных связей (ТВС) объясняет строение комплексных соединений возникновением донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами. Обычно донором электронной пары служит лиганд, акцептор – свободные орбитали комплексообразователя.

ТВС во многих случаях позволяет установить электронную и пространственную комплекса. Теория учитывает при этом характер валентных орбиталей центрального атома в его гибридном или негибридном состоянии.

Основные типы гибридных состояний комплексообразователя и соответствующие им пространственные структуры: sp – линейная ($[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_2]^+$); sp^3 – тетраэдрическая ($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[NiCl_4]^{2+}$); d^2sp^3 ($[CoF_6]^{3-}$) или sp^3d^2 ($[Co(CN)_6]^{3-}$) – октаэдрическая. Квадратно-плоскостной структуре отвечает dsp^2-гибридизация, например, для комплексного иона $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Особо ценную информацию об электронном строении и геометрической структуре комплексообразователя имеют его магнитные свойства. Парамагнитные комплексы имеют в своём составе непарные электроны – они втягиваются в магнитное поле, а диамагнитные, в которых все электроны спарены, из магнитного поля выталкиваются.

Магнитный момент комплекса (μ) выражают в магнетонах Бора (один м. Б = $0{,}927\cdot10^{-20}$ эрг/гаусс), который может быть вычислен из формула вида:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)},$$

где n – число не спаренных электронов в атоме или ионе комплексообразователя.

Экспериментальная информация о величинах магнитного момента позволяет судить о типе гибридизации центрального атома и о геометрии комплекса в целом.

Именно величины магнитных моментов для комплексов с координационным числом 6 позволили ввести понятия *внешнеорбитальной* $nsnp^3nd^2$ и *внутриорбитальной* $(n-1)d^2nsnp^3$ - гибридизации.

Внутриорбитальные комплексы – диамагнитны или низкоспиновые, содержат один или два неспаренных электрона ($[Co(CN)_6]^{3-}$ *и* $[PdCl_4]^{2-}$ – диамагнитны); внешнеорбитальные – высокоспиновые, включают 3 – 6 неспаренных электрона ($[CoF_6]^{3-}$ – $\mu_{эксп.} \approx 4{,}8$; 4 неспаренных электрона; $[MnCl_4]^{2-}$ – $\mu_{эксп.} \approx 5{,}95$; 6 неспаренных электронов).

ТВС убедительно поясняет строение карбонилов металлов с нулевой степенью окисления.

Теория кристаллического поля (ТКП), в отличие от ТВС, учитывает электростатическое влияние лигандов на *d*-орбитали комплексообразователя, которое неодинаково из-за их разной пространственной ориентации.

Доказано, что d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$- орбитали (d_γ- уровень) испытывают более сильное отталкивание под влиянием электростатического поля лигандов, чем орбитали d_{x-y}, d_{x-z}- и d_{y-z} (d_ε - уровень).

В октаэдрическом поле *d*-орбитали комплексообразователя приобретают два энергетических уровня: 1) с меньшей энергией d_ε – уровень, включающий три орбитали d_{x-y}, d_{x-z}- и d_{y-z}; 2) с более высокой энергией d_γ- уровень, содержащий две d_{z^2}- и $d_{x^2-y^2}$- орбитали.

Энергия расщепления (Δ) – разность между энергиями уровней d_γ- и d_ε, численная характеристика разного электростатического действия поля лигандов на пространственное распределение электронной плотности *d*-орбиталей комплексообразователя.

Величина Δ неодинакова для разных лигандов и зависит от их природы. Величина энергии расщепления, вызываемая разными лигандами, возрастает в следующем порядке:

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^- < NO < CO,$$

т.е. каждый следующий лиганд создаёт более сильное поле, чем предыдущий. Приведенная последовательность называется *спектрохимическим рядом*.

Лиганды слабого поля располагаются в начале ряда, обладают весьма малой Δ. *d*-Орбитали комплексообразователя с такими лигандами заполняются в соответствии правилом Хунда (*абсолютная величина суммарного спина в подуровне должна быть максимальной*). При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается выше, чем величина Δ. Комплексы, содержащие лиганды слабого поля, всегда парамагнитны.

Лиганды сильного поля вызывают весьма значительную энергию расщепления. При этом энергия отталкивания двух спаренных электронов оказывается меньше, чем величина Δ. Последовательность заполнения электронами *d*-уровня комплексообразователя следующая: сначала идет заполнение одиночными, затем – спаренными электронами орбиталей d_ε, после чего электронами заполняются d_γ-орбитали. Комплексные соединения, содержащие лиганды сильного поля, диамагнитны или являются низкоспиновыми.

ТКП объясняет окраску комплексных веществ с наличием у комплексообразователя вакантной орбитали на d_γ- подуровне. При переходе электрона с d_ε- на d_γ- подуровень энергия поглощаемого света (E) при этом адекватна энергии расщепления (Δ), что определяется следующим соотношением (для одного моль вещества):

$$\Delta, \text{ Дж/моль} = EN_A = h\nu N_A = hcN_A/\lambda = 0{,}1196/\lambda, \quad (6.2)$$

где $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ – постоянная Авогадро; $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; ν(см$^{-1}$) и λ(м) – частота и длина волны поглощаемого света соответственно.

Цвет – это зрительное ощущение электромагнитного излучения с длинами волн 400 – 760 нм (1 нм = 10^{-9} м). Если все падающие лучи отражаются, то вещество – бесцветное, если полностью поглощаются – черное. При избирательном поглощении ощущение цветности создают прошедшие или отраженные веществом лучи. Такой цвет называется дополнительным или наблюдаемым.

Метод молекулярных орбиталей (ММО) является самым универсальным при описании химической связи в комплексных соединениях. ММО учитывает взаимное влияние орбиталей как комплексообразователя, так и лигандов (в отличие от ТКП) при образовании химических связей в комплексах.

ММО основывается на взаимодействии атомных орбиталей, приводящих к образованию многоцентровых молекулярных орбиталей, имеющих разные энергии.

Образование связывающих молекулярных орбиталей ($\sigma^{св}$) идёт на нижних энергетических уровнях, разрыхляющих ($\sigma^{разр}$) – за счет верхних.

Между уровнями $\sigma^{св}$ и $\sigma^{разр}$ находятся уровни слабо связывающих, не связывающих и слабо разрыхляющих орбиталей (σ_z). Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

ММО основан на очень сложном математическом аппарате, что препятствует его широкому использованию.

Вопросы и задания

Пример 1 Напишите уравнения первичного протолиза для комплексов:

1) $[Co(NH_3)_6][CoF_6]$; 2) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; 3) $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$; 4) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Укажите их тип, определите степень окисления комплексообразователя (КО), его координационное число (КЧ), дайте им название.

Ответ.

1.1 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xleftrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$ – тип катионный; КО – платина; степень окисления КО: $x(Pt) = +2$ (равен заряду комплексного иона, так как молекулы аммиака нейтральны); КЧ(Pt) = 4; название – хлорид диамминплатины (+2).

1.2 $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2] \xleftrightarrow{H_2O} K^+ + [Co(NO_2)_4(NH_3)_2]^-$ – тип анионный; КО – кобальт; степень окисления КО: $x(K) + x(Co) + 4x(NO_2) + 2x(NH_3) = 0$ или $+1 + x(Co) + 4(–1) + 2(0) = 0$; $x(Co) = +3$; КЧ(Co) = 6; название – диамминотетранитрокобальтат (+3 калия).

1.3 $[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xleftrightarrow{H_2O} \times$ – неэлектролит; КО – платина; степень окисления КО: $x(Pt) + 2x(NH_3) + 2x(Cl^-) = 0$ или $x(Pt) = – 2x(Cl^-) = –2\cdot(–1) = +2$; КЧ($Pt$) = 4; название – диамминдихлороплатины.

1.4 $[Co(NH_3)_6][CoF_6] \xleftrightarrow{H_2O} [Co(NH_3)_6]^{3+} + [CoF_6]^{3-}$ – тип катионно-анионный; КО в катионе и анионе – кобальт; степень окисления КО в: а) катионном комплексе $[Co(NH_3)_6]^{3+} – x_1(Co) + 6x(NH_3) = +3$; $x_1(Co) = +3$; б) в анионном комплексе $[CoF_6]^{3-} – x_2(Co) + 6x(F^-) = – 3$; $x_2(Co) = –3 + (–)\cdot 6x(F^-) =$

$= –3 + (–)6\cdot(–1) = +3$; КЧ$_1$($Co$) = КЧ$_2$($Co$) = 6; название – гексафторокобальтат (+3) гексаамминкобальта (+3).

Пример 2 Как ТВС объясняет электронное строение и пространственную структуру карбонила никеля? Каков тип гибридизации комплексообразователя и какова геометрическая структура этого комплекса?

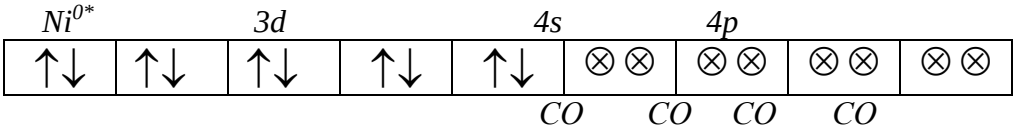
Ответ

ТВС вполне удовлетворительно объясняет строение комплексных карбонильных соединений, в которых степень окисления комплексообразователя равна нулю. Приведем пример такого объяснения для электронной структуры комплекса тетракарбонила никеля $Ni(CO)_4$.

Схема электронной структуры невозбужденного атома никеля имеет вид:

Ni^0		$3d$			$4s$		$4p$	
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓			

Под влиянием четырех молекул CO атом никеля ($_{28}Ni^0$) переходит в возбужденное состояние ($_{28}Ni^{0*}$) путем спаривания двух d-электронов и перехода пары электронов с $4s$-подуровня на пятую вакантную $3d$-орбиталь. В итоге реализуется электронная структура с четырьмя свободными орбиталями – одной $4s$- и трех $4p$-орбиталями.

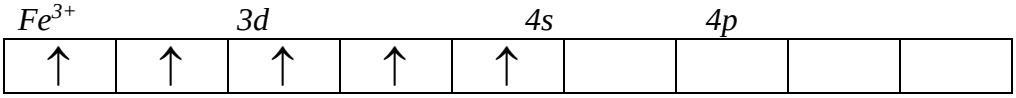


Учитывая, что все четыре $Ni \otimes\otimes CO$ – связи (экспериментальные данные) абсолютно равноценны, вполне логично предположить их sp^3-гибридизацию, то есть геометрическая конфигурация $Ni(CO)_4$ – тетраэдрическая.

Примера 3 Определить тип гибридизации – внешнеорбитальный или внутриорбитальный, для следующих комплексов: $[FeCl_4]^-$, пять не спаренных электронов; $[PdCl_4]^{2-}$ диамагнитный; $[Mn(CN)_6]^{3-}$, μ = 2,93, если для них известно число не спаренных электронов или приводится экспериментально определенные значения суммарного магнитного момента (μ).

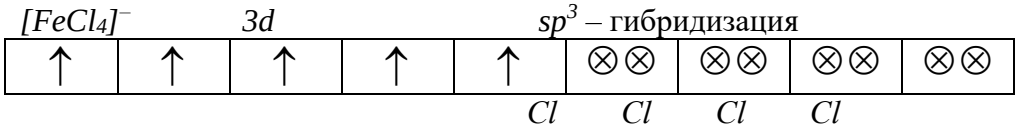
Ответ.

3.1 Пять не спаренных электронов в ионе $[FeCl_4]^-$ отвечают электронной структуре иона железа Fe^{3+} ... $3d^5 4s^0 4p^0$ или в графической форме



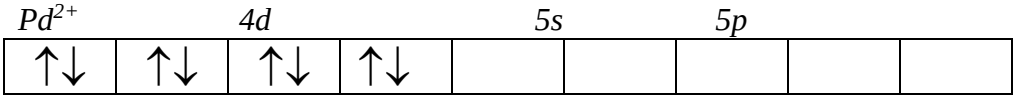
Четыре иона-лиганда Cl^- образуют четыре химические связи по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных, одной *s*- и *3p*-орбиталей, комплексообразователя Fe^{3+}. Только такое взаимодействие орбиталей железа (+3) и четырех ионов хлора Cl^- может сохранить парамагнитные свойства комплекса $[FeCl_4]^-$.

Итак, графическая формула $[FeCl_4]^-$ будет иметь следующий вид:



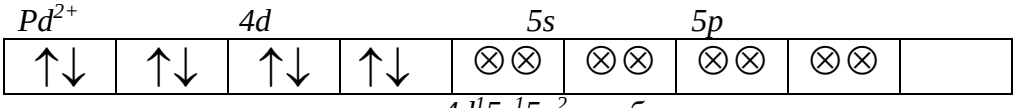
Тип гибридизации – внешне орбитальный; геометрическая форма – тетраэдрическая.

3.2 В диамагнитном $[PdCl_4]^{2-}$ иону $_{46}Pd^{2+}$ соответствует графическая электронная структура, которая не содержит не спаренных электронов, что объясняется влиянием поля четырех лигандов Cl^-.



В результате, по донорно-акцепторному механизму, образуются четыре связи: одна за счет вакантной *4d*-орбитали; три – за счет одной *5s*- и двух – за счет *5p*-орбиталей подуровней Pd^{2+}.

В итоге графическая структура диамагнитного комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ имеет вид:

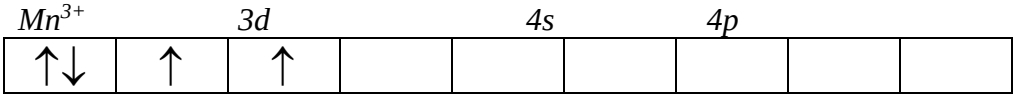


$4d^1 5s^1 5p^2$ – гибридизация.

Тип гибридизации – внутриорбитальный; геометрия $[PdCl_4]^{2-}$ – квадратно-плоскостная.

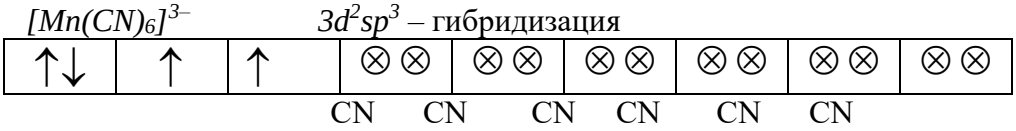
3.3 Величина экспериментально определенного суммарного магнитного момента (μ = 2,93) для комплексного иона $[Mn(CN)_6]^{3-}$ показывает, что ион-комплексообразователь Mn^{3+} содержит два не спаренных электрона.

Два не спаренных электрона отвечают электронной структуре иона Mn^{3+} ... $3d^4 4s^0 4p^0$ или в графической форме



Цианид-ионы образуют шесть химических связей за счет вакантных орбиталей Mn^{3+}, две – с *3d*-; одну с *4s*- и три – с *4p*-орбиталями.

Тогда графическая формула $[Mn(CN)_6]^{3-}$ будет иметь следующий вид:



Тип гибридизации – внутриорбитальный; геометрическая форма – октаэдрическая.

Базовый уровень

Задача 1 Кобальт в состоянии Co^{2+} ($3d^7$) образует два типа комплексов, различающихся по магнитным свойствам: низкоспиновый комплексе $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ (μ = 1,73) и высокоспиновый – $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (μ = 3,87). Изобразить схему распределения электронов по d_ε- и d_γ- орбиталям иона-комплексообразователя Co^{2+}.

Задача 2 Объяснить с позиции ТКП цветность соединений меди (+2) и бесцветность соединений меди (+1).

Задача 3 Спектр поглощения для комплексного иона $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет максимум при 504 нм. Что происходит при поглощении света этим ионом? Вычислить энергию расщепления (возбуждения). В какой цвет окрашен этот комплекс?

Задача 4 К 1 дм^3 раствора $K_2[HgI_4]$ с концентрацией $C(K_2[HgI_4])$ = 0,001 моль/дм^3, содержащего 0,05 моль избытка *KI*, прибавили такую массу ионов S^{2-}, которая содержится в 1 дм^3 насыщенного раствора *CdS*. Выпадет ли осадок *HgS* $K_{нест}([HgI_4]^{2-}) = 1{,}5\cdot10^{-31}$; ПР(*CdS*) = $7{,}9\cdot10^{-27}$; ПР(*HgS*) = $1{,}6\cdot10^{-52}$).

Задача 5 Ионизационная изомерия комплексных соединений заключается в различном распределении ионов между внутренней и внешней сферами, что сказывается на разном протекании протолиза. Комплекс состава $CoSO_4Br(NH_3)_5$ существует в виде двух изомеров: один с нитратом серебра даёт осадок Ag_2SO_4, другой – *AgBr*; при действии хлорида бария один даёт осадок $BaSO_4$, другой осадка не образует.

Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число кобальта (+3) равно шести.

Задача 6 Пользуясь номенклатурой ИЮПАК, назвать следующие комплексы: 1) $[PtI_4(NH_3)_2]$; 2) $[CoPO_4(NH_3)_5]$; 3) $[Co(OH)_3(NH_3)_3]$; 4) $[PtCl_3(NH_3)_2]$; 5) $[Co(NO_2)_2Cl(NH_3)_3]$; 6) $[Cr(H_2O)_3(CNS)_3]$; 7) $[PtSO_3(NH_3)_3]$; 8) $[Pt(NH_3)_4]$ $[IrF_6]$.

Задача 7 Какая связь называется донорно-акцепторной? Какой атом или ион является донором и какой акцептором в комплексных ионах: $[BF_4]^-$, $[PtF6]^{2-}$, $[H_3O]^+$, $[Cu(CN)_4]^{2+}$? Определите в них степень окисления комплексообразователя и координационное число.

Задача 8 Какие соединения называют ацидокомплексными? Составьте формулы комплексов для иона V^{3+} с ионами F^-, CNS^- и NO_2^- в качестве лигандов, если координационное число V^{3+} равно шести.

Задача 9 Напишите уравнения реакций нитрата серебра с комплексами следующего состава: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 5NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 3NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Составьте координационные формулы этих комплексов, назовите их и напишите уравнения реакций первичного протолиза для каждого из них. Какой из этих комплексов – неэлектролит?

Задача 10 Вычислите концентрацию (в моль/дм^3) ионов кадмия в растворе с концентрацией С($K_2[CdI_4]$) = 0,1 моль/дм^3, содержащем йодид калия с С(KI) 0,1 моль/дм^3 ($К^{нест}([CdI_4]^{2-}) = 7{,}94 \cdot 10^{-7}$).

Задача 10 Марганец (0) и кобальт (0) образуют димерные двухядерные карбонильные комплексы $[Co_2(CO)_8]$ и $[Mn_2(CO)_{10}]$. Как ТВС объясняет их электронное строение? Приведите соответствующие электронные графические схемы.

Задача 11 Какой тип гибридизации, внешне- или внутри орбитальный, атомных орбиталей Co^{3+} в комплексных ионах $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (диамагнитен) и $[CoF_6]^{3-}$ (три неспаренных электрона)?

Задача 12 Определить гибридные орбитали центрального иона и геометрическую структуру комплексов, для которых указывается число не спаренных электронов или найденное опытным путем значение μ: а) $[CoCl_4]^-$, три неспаренных электрона; б) $[MnCl_4]^{2-}$, μ = 5,95; в) $[AuCl_4]^-$ – диамагнитный; г) $[FeCl_4]^-$, пять неспаренных электронов; д) $[PdCl_4]^{2-}$, диамагнитный; е) $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ж) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, диамагнитный.

Задача 13 Какой тип гибридизации атомных орбиталей фосфора осуществляется в ионах $[PCl_4]^+$ и $[PCl_6]^-$, из которых состоят кристаллы P_2Cl_{10}? Какова пространственная конфигурация этих ионов?

Задача 14 Раствор $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ имеет зеленую окраску. Объясните, почему окраска исчезает при введении в этот раствор ионов CN^-.

Задача 15 Предскажите магнитные свойства ионов: а) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, б) $[Zn(H_2O)_6]^{3+}$, в) $[Cu(H_2O)_4]^{3+}$, г) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, д) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, е) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Предскажите магнитные свойства ионов, у которых молекулы воды замещены на NH_3, F^- или CN^-.

Повышенный уровень

Задача 1 Ион $[CrF_6]^{3-}$ – парамагнитен ($\mu_{эксп.}$ = 3,91). Постройте его энергетическую диаграмму, используя ММО. Укажите число и характер химических связей в комплексе.

Задача 2 Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в растворе, если $C([Ag(NH_3)_2]NO_3)$ = 0,2 моль/дм^3 и $C(NH_3)$ = 0,5 моль/дм^3. Общая константа нестойкости комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $6 \cdot 10^{-8}$.

1 Написать формулы соединений: 1) триамминфосфатохрома (+3); 2) триамминтрийодородия (+3); 3) диамминтетрахлороплатины (+4); 4) триамминтринитрородия (+3); 5) дигидроксиламиндихлоропалладия (+2); 6) амминтрихлороплатинат (+2) триамминхлороплатины (+2); 7) гексацианокобальтат (+3) гексамминкобальта(+3); 8) гексафторохромат (+3) гексаквахрома(+3); 9) тетрахлороплатинат (+2) тетрамминдигидроксоплатины (+4); 10) гексацианохромат (+3 гексаммннкобальта(+3); 11) гексанитро-кобальтат (+3) гексамминхрома(+3).

Задача 3 Выпадет ли осадок карбоната кадмия (ПР($CdCO_3$)=$2{,}5 \cdot 10^{-14}$), если к раствору с концентрацией С($Cd(NH_3)_4SO_4$) = 0,01 моль/дм^3 добавить равный объем раствора соды с концентрацией С(Na_2CO_3) = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3? Ответ: осадок $CdCO_3$ выпадет.

Задача 4 Вещество состава $PtSO_4(OH)_2(NH_3)_4$ образует два ионизационных изомера. Водный раствор одного из них нейтрален, другого – имеет щелочную среду. Напишите координационные формулы изомеров, учитывая, что координационное число платины равно шести, а ион SO_4^{2-} – бидентантен.

Задача 5 Как ТВС объясняет строение карбонилов хрома (0) и железа (0)? Какие координационные числа имеют $Cr(0)$ и $Fe(0)$ в этих комплексах?

Задача 6 В каких областях электромагнитного спектра происходит поглощение, если растворы имеют окраску: $NiCl_2$ – зеленую, $TiCl_3$ – красно-пурпурную, $CuSO_4$ – синюю?

Задача 7 Объясните, почему соединения *Au* (+1) не окрашены, а *Au* (+3) – окрашены.

Задача 8 Максимум поглощения водного раствора $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ составляет 460 нм, а для раствора $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$– 710 нм. Какую окраску имеют растворы этих комплексов? Рассчитайте энергию расщепления для этих ионов.

Задача 9 Какой длине волны соответствует максимум поглощения для водных растворов иона $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$, если энергия расщепления для d_ε- и d_γ- подуровней Mn^{3+} равна 250,5 кДж/моль? Какую окраску имеет этот раствор?

Ответ: окраска оранжевая; λ_{max} = 472 нм.

Задача 10 Изобразить схему распределения электронов по d_ε- и d_γ-орбиталям комплексообразователя в комплексных ионах $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($\mu_{эксп}$ = 4,8) и $[Cr(CN)_6]^{3+}$ (диамагнитный).

Задача 11 Можно ли считать молекулы метана и аммиака комплексными соединениями? Как ММО описывает образование молекулярных орбиталей в CH_4 и NH_3?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции

Практическое занятие 8. Окислительно-восстановительные реакции

Цель занятия: 1) повторить основные понятия об окислении и восстановлении, рассмотреть сущность окислительно-восстановительных реакций;

2) выработать умения по составлению уравнений химических реакций, протекающих в различных средах методом электронного баланса;

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;
Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников
Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Наименование формируемых компетенций

Актуальность темы. Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике.

Теоретическая часть

Теория окислительно-восстановительных реакций

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов, называются окислительно-восстановительными.

В простых веществах степени окисления атомов равны нулю. Для сложной молекулы сумма степеней окисления входящих в ее состав атомов также должна быть равна нулю; для иона – его заряду.

Окислением называется процесс отдачи атомом молекулой или ионом электронов:

$$Al - 3\bar{e} \rightarrow Al^{3+}$$

$$Fe^{2+} - \bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$$

$$2Cl^{-} - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2 .$$

В процессе окисления происходит повышение степени окисления.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой:

$$S + 2\bar{e} \rightarrow S^{2+}$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^{-}$$

$$Fe^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe^{2+}.$$

При восстановлении степень окисления понижается.

В зависимости от способности отдавать или принимать электроны все вещества делятся на окислители и восстановители.

Окислители – это атомы, ионы или молекулы присоединяющие электроны. Во время реакции они восстанавливаются.

Восстановители – это атомы, ионы или молекулы, которые отдают электроны. Во время реакции они окисляются.

Процессы окисления и восстановления всегда протекают параллельно, что можно выразить следующей схемой:

Восстановитель (B_1) – $\bar{e} \leftrightarrow$ окислитель (O_1)

Окислитель (O_2) + $\bar{e} \leftrightarrow$ восстановитель (B_2).

Следовательно, *окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов – окисления и восстановления*. В этих реакциях общее число электронов, отдаваемых восстановителем, равно общему числу, присоединяемому окислителем.

При этом независимо от того переходят ли электроны с одного атома на другой полностью или лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

В ОВР окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах.

Эквивалентом окислителя (О) или восстановителя (В) называется такое количество их моль, которое присоединяет или отдает один моль электронов, что отражается следующими формулами:

$$Э(O), моль = \frac{1}{z_e} \text{ или } Э(B), моль = \frac{1}{z_e},$$

где z_e – число электронов, которое принимает окислитель *О* или отдает восстановитель *В*.

Мольная (или молярная) масса эквивалента окислителя *О* и восстановителя *В* выражается в г/моль и определяется из соотношений следующего вида:

$$1) \text{для окислителя} - M(\frac{1}{z_e} O), г/моль; \quad 2) \text{для восстановителя} - M(\frac{1}{z_e}, B), г/моль$$

.

Только в роли окислителя выступают частицы, имеющие максимально возможные степени окисления (например, для марганца – это (+7), для азота (+5) и т.д.); только восстановителя – с минимальной степенью окисления (для серы – это (–2), для азота – (-3) и т.д.).

Частицы, имеющие промежуточные степени окисления, могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Это обусловлено: химической природой реагента-партнёра; условиями и характером среды, в которых протекает ОВР.

Направленность ОВР определяется величинами значений стандартных потенциалов реагентов: окислитель *О* всегда имеет больший (по алгебраической величине) стандартный потенциал, чем восстановитель *В*.

Например, в кислой среде смешивают два вещества: $K_2Cr_2O_7$ и $NaNO_2$. Какое из этих веществ будет окислителем, какое – восстановителем?

Обратимся к справочным данным: $\varphi^0(Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+/2Cr^{+3} + 7H_2O) = 1{,}33$ *В;* $\varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O) = 0{,}78$ *В.*

Примечание. Рекомендуется использовать учебное пособие: Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии. М.: Высш. школа, 2002.

Так как $\varphi^0(Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+/2Cr^{+3} + 7H_2O) > \varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O)$, *то* окислителем будет являться $K_2Cr_2O_7$.

Количественной характеристикой глубины протекания ОВР является значение константы равновесия:

$$\lg K^p = \frac{\varphi^0(O) - \varphi^0(B)}{0{,}059} \cdot z_\Sigma,$$

где $\varphi^0(O)$ и $\varphi^0(B)$ – стандартные потенциалы окислителя *О* и восстановителя *В* соответственно, В; Z_Σ – суммарное количество электронов, принимающих участие в данной ОВР.

Константа равновесия ОВР связана с потенциалом Гиббса (Дж/моль·К):

$$\Delta G^0 = -2{,}303\,RT \lg K^p$$

Энергия Гиббса, в свою очередь, связана с ЭДС ($\Delta\varphi^0$) постоянной Фарадея (F) и числом электронов, участвующих в ОВР:

$$\Delta G^0,\ Дж/моль{\cdot}К = -n\Delta\varphi^0 F,$$

$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(O) - \varphi^0(B)$ – ЭДС окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях, В.

Для стандартных условий: T = 298,15 К ≈ 298,2 К; R = 8,314 Дж/моль·К; F = 96450 ≈ 96500 к/моль-экв, получим формулу удобную для расчетов:

$$\lg K^p_{298} = \frac{F}{2{,}303RT} = \frac{96500}{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}2} n\Delta\varphi^0 = 16{,}90\, n\Delta\varphi^0.$$

В условиях отличных от стандартных, окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) и ЭДС ОВР, протекающих в водных растворах, зависят от концентрации (точнее, активностей) участвующих в процессе ионов. Эта зависимость выражается формулой Нернста:

$$\varphi, \text{В} = \varphi^0_{\text{O/B}} + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[O]}{[B]},$$

где $\varphi^0_{O/B}$ – стандартный потенциал реагента (окислители или восстановителя), В; [O] и [B] – концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/дм^3; z – число электронов в полуреакции для данного реагента.

Примечание. Следует всегда помнить, что концентрации всех участников ОВР в уравнении (7.5) являются молярными концентрациями (C_M (X)), а не молярными эквивалента ($C(1/z\ X)$).

На значение ОВП и на характер продуктов реакции достаточно сильное влияние оказывает pH раствора, в котором протекает ОВР. Например, при pH < 7 значение стандартного потенциала для системы:

$$\varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O) = 1{,}51\,B;$$

при pH = 7 – $\varphi^0(MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-) = 0{,}6\,B$;

pH >7 – $\varphi^0(MnO_4^- / MnO_4^{-2}) = 0{,}564\,B.$

Важнейшие восстановители: атомы металлов, водород, углерод, *CO, H_2S, H_2SO_3, $NaNO_2$, $Na_2S_2O_3$, HI, HBr, HCl, $FeSO_4$, $CrCl_3$, $MnSO_4$, NH_3.*

Важнейшие окислители: галогены, хлораты, кислород, озон (O_3), *$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2MnO_4, H_2O_2, H_2SO_4 (конц.), HNO_3, PbO_2.*

Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

а) внутримолекулярные; б) диспропорционирования; в) межмолекулярные.

Внутримолекулярные ОВР – это такие реакции, в которых и окислитель, и восстановитель находятся в составе одной молекулы, но являются при этом разными элементами:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2$$

$$2 \mid N^{+5} - 2e \leftrightarrow N^{+3}$$

$$1 \mid 2O^{-2} + 4e \leftrightarrow O_2.$$

Реакции диспропорционирования – ОВР, в ходе которых один из элементов, содержащейся в одной молекуле, одновременно и повышает, и понижает степень окисления:

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KClO + KCl + H_2O$$

$$1 \mid Cl_2 - 2e \leftrightarrow 2Cl^+$$

$$1 \mid Cl_2 - 2e \leftrightarrow 2Cl^- .$$

К диспропорционированию способны почти все частицы, имеющие промежуточную степень окисления.

Наиболее распространенны реакции третьего типа, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, т.е. окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Сюда же следует отнести и реакции между разными веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют различную степень окисления:

$$5HCl + HClO_3 \rightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

$$1 \mid 2Cl^{+5} + 10e \leftrightarrow Cl_2^0$$

$$5 \mid 2Cl^- - 2e \leftrightarrow Cl_2^0 .$$

Алгоритмы составления полных уравнений окислительно-восстановительных реакций

Правильно составленное полное уравнение реакции ОВР должно удовлетворять закону сохранения массы веществ – *число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым*. В ионных уравнениях ОВР должны выполняться: закон сохранения массы веществ и условие электронейтральности – *сумма степеней окисления исходных веществ должна быть равна сумме степеней окисления продуктов реакции.*

Кроме этого, необходимо помнить, что степень окисления может быть отрицательной, положительной, равной нулю, а также и дробным числом. Так, например, для соединения KO_2 степень окисления кислорода равна (–)½.

Степень окисления всегда приводится со знаком (знак плюс не опускается, а всегда указывается!).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и метод электронно-ионно-молекулярного баланса (метод полуреакций). Последний метод используется тогда, когда реакция проходит в среде электролита. При этом слабые электролиты, а также малорастворимые вещества, записываются в молекулярном виде, а сильные – в виде ионов.

Алгоритм составления уравнений ОВР:

1) определяют окислитель и восстановитель (в таблицах находят соответствующие значения стандартных потенциалов реагентов данной реакции);

2) определяют, какие степени окисления приобретают восстановитель и окислитель после реакции. Чем более сильный окислитель участвует в реакции, там выше поднимается степень окисления восстановителя.

Аналогично, чем более сильный восстановитель реагирует с окислителем, тем сильнее понижается степень окисления окислителя.

3) определяют, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной и нейтральной). Например, Fe^{3+} в кислой среде существует в виде соли *Fe (+3)*, а в щелочной среде – в виде малорастворимого осадка $Fe(OH)_3$.

4) находят коэффициенты в уравнении ОВР методами электронного или электронно-ионного баланса.

В методе электронного баланса рассматривают полуреакции окисления и восстановления с участием атомов, находящихся в определённых степенях окисления.

Вопросы и задания

Пример 1**.** Используя метод электронного баланса, составить уравнение следующей окислительно-восстановительной реакции:

$$FeCl_3 + KI \rightarrow$$

Указать окислитель и восстановитель; определить их эквиваленты и эквивалентные массы; вычислить потенциал Гиббса и константу равновесия реакции и сделать вывод о глубине её протекания.

Решение**:** 1) значения стандартных потенциалов реагентов (справочные данные): $\varphi^0(Fe^{+3}/Fe^{+2}) = 0{,}76$ *В*; $\varphi^0(I_2/2I^-) = 0{,}54$ *В*;

2) так как $\varphi^0(Fe^{+3}/Fe^{+2}) > \varphi^0(I_2/2I^-)$, то Fe^{+3} – окислитель, восстанавливается до Fe^{+2}; I^- - восстановитель, окисляется до I_2;

3) схема данной ОВР будет иметь следующий вид:

$$FeCl_3 + KI \rightarrow FeCl_2 + I_2 + KCl\ .$$

Примечание. Схема ОВР только показывает характер исходных и конечных веществ.

4) запишем электронные уравнения для полуреакций

$$2\,|\ Fe^{+3} + e^- \leftrightarrow Fe^{+2};\ \ Fe^{+3} - \text{окислитель};$$

$$1\,|\ 2I^- - 2e^- \leftrightarrow I_2;\ I^- - \text{восстановитель};$$

5)
$$Э(\frac{1}{1}Fe^{+3}) = 1\text{моль};\ \text{мольная масса эквивалента} - M(\frac{1}{1}Fe^{+3}) = 56\ \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$Э(\frac{2}{2}I^-) = 1\text{моль};\ \text{мольная масса эквивалента} - M(\frac{1}{1}I^-) = 127\ \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$2Fe^{+3} + 2I^- = 2Fe^{+2} + I_2$ – краткое ионное уравнение ОВР (для него выполняется закон сохранения массы веществ и условие электронейтральности);

6) и, окончательно – полное уравнение ОВР (для него выполняется закон сохранения массы веществ):

$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl;$$

7) вычислим изобарно-термический потенциал Гиббса по формуле $\Delta G^0 = -n\Delta\varphi^0 F$, Дж/моль и константу равновесия реакции по(10.1.8б)

а) $\Delta G^0 = -1\cdot 2\cdot(0{,}76 - 0{,}54)\ 96500 = -42460$ Дж/моль $= -42{,}46$ кДж/моль;

б) $\lg K^p_{298} = 16{,}90\, n\Delta\varphi^0 = 16{,}90\cdot 1\cdot 2(0{,}76-0{,}54) = 7{,}436;\ \ .K^p_{298} = 10^{7{,}436} \approx 2{,}73\cdot 10^7.$

Вывод: глубина протекания прямой реакции относительно невелика, что обусловлено незначительным различием величин стандартных электродных потенциалов реагентов.

В методе электронно-ионного баланса (точнее – электронно-ионно-молекулярного баланса) рассматривают переход электронов от одних атомов или ионов к другим с учётом характера среды.

Для уравнивания атомов кислорода, а затем водорода, в нейтральной (pH = 7) и щелочной среде (pH > 7) используют: 1) OH^- – ионы, число которых обычно удваивают; 2) молекулы воды в кислой (pH < 7): 1) молекулы воды (для кислорода!); 2) протоны H^+ (для водорода).

Метод электронно-ионно-молекулярного баланса называют также методом полуреакций, и он имеет ряд преимуществ по сравнению с методом электронного баланса: во-первых, не надо определять степени окисления элементов, так как расчёт числа электронов происходит по закону сохранения зарядов, и, во-вторых, автоматически подбираются коэффициенты в сокращённом ионном уравнении данной ОВР. Особенно важен последний метод в ОВР с участием органических соединений, где часто сложно определить те атомы углерода, которые меняют свою степень окисления.

Метод полуреакций применим только к тем ОВР, которые протекают в растворах, поэтому важно учитывать характер среды, в которой протекает данная окислительно-восстановительная реакция.

Пример 2**.** (pH < 7). Определить коэффициенты методом полуреакций в следующей реакции:

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$$

Указать окислитель и восстановитель; определить их эквиваленты и эквивалентные массы; вычислить потенциал Гиббса и константу равновесия реакции и сделать вывод о глубине её протекания.

$$1)\ \varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O) = 1{,}51\,B;$$

$$\varphi^0(SO_4^{2-} + 2H^+ / (SO_3^{2-} + H_2O) = 0{,}22\,B;$$

MnO_4^- – окислитель, в кислой среде восстанавливается до Mn^{2+}; SO_3^{2-} - восстановитель, окисляется до SO_4^{2-};

2) схема данной ОВР имеет следующий вид:

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow\rightarrow K_2SO_4 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

.

3) электронно-ионно-молекулярные уравнения полуреакций, с учетом кислой среды, будут иметь вид:

$$2\,|\ MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$5\,|\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Мольные массы эквивалентов окислителя и восстановителя соответственно:

$$M(\frac{1}{5}MnO_4^-) = \frac{1}{5}\cdot 119 = 23{,}8\,\frac{\text{г}}{\text{моль}};\quad M(\frac{1}{2}SO_3^{2-}) = \frac{1}{2}\cdot 80 = 40{,}0\,\frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

4) умножаем обе полуреакции на их общие множители (2 и 5 соответственно), после этого суммируем попарно левые и правые части полуреакций, приводим подобные и получаем краткое ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \leftrightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O;$$

5) прибавляем соответствующие противоионы и получаем полное уравнение данной ОВР:

$$2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

.

Примечание. Тест-проверку проводим подсчетом числа атомов кислорода в левой и правой частях полученного полного уравнения ОВР.

Например, число атомов кислорода в обеих частях составляет по 35 атомов.

6) расчет потенциала Гиббса и константы равновесия реакции:

а) $\Delta G^0 = -5\cdot2\cdot(1{,}51-0{,}22)\ 96500\cdot10^{-3} = -1244{,}85$ кДж/моль;

б) $\lg K^p_{298} = \dfrac{\Delta G^0}{-2{,}3RT} = \dfrac{-1244{,}85}{-2{,}3\cdot8{,}314\cdot10^{-3}\cdot298{,}2} \approx 218{,}31$; $K^p_{298} = 10^{218{,}31} \approx 2{,}0\cdot10^{218}$.

Вывод: глубина протекания прямой реакции очень велика, что обусловлено значительным различием величин стандартных электродных потенциалов реагентов – реакция практически необратима.

Пример 3. (среда нейтральная – pH = 7). Составить уравнение окисления сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде. Коэффициенты подобрать методом полуреакций.

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$$

Определить глубину протекания прямой реакции.

3.1 Определим направленность этой реакции, т.е. определим окислитель и восстановитель:

$$\varphi^0(MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-) = 0{,}6\,B;$$

$$\varphi^0(SO_4^{2-} + H_2O / (SO_3^{2-} + 2OH^-) = -0{,}93\,B.$$

Из величин стандартных ОВ-потенциалов следует, что MnO_4^- – окислитель, в нейтральной среде восстанавливается до MnO_2; SO_3^{2-} – восстановитель, окисляется до SO_4^{2-}.

3.2 Запишем схему данной ОВР

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + Na_2SO_4 + \ldots$$

Пока нельзя точно определить какой ещё будет продукт в данной реакции.

3.3 Составим полуреакции для: 1) окислителя и 2) восстановителя.

1) $MnO_4^- \leftrightarrow MnO_2$ – схема полуреакции.

Уравнивание кислорода ведем с помощью удвоенного числа гидроксид - ионов, а водорода – молекул воды:

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ – полуреакция для окислителя;

2) $SO_3^{2-} \leftrightarrow SO_4^{2-}$ – схема полуреакции для восстановителя;

$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ – полуреакция для восстановителя.

3.4 Теперь составим электронно-ионно-молекулярные уравнения:

$2\,|\, MnO_4^- + 2H_2O + 3e \leftrightarrow MnO_2 + 4OH^-$

$3\,|\, SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O$.

3.5 Проводим аналогичные операции (см. пример 1) и получаем ионно-молекулярное уравнение ОВР:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-.$$

Ионно-молекулярное уравнение ОВР удовлетворяет материальному балансу и условию электронейтральности.

3.6 Прибавляем соответствующие противоионы и получаем полное уравнение ОВР:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH\ .$$

3.7 Выполнение материального баланса для полного уравнения ОВР проверяем подсчетом атомов кислорода в левой и правой частях уравнения: слева 17 О = справа 17 О.

Как видно из этого примера, метод электронно-ионно-молекулярного баланса позволяет также определить и некоторые, заранее неизвестные, продукты окислительно-восстановительной реакции.

$$\lg K^p_{298} = 16{,}9 \cdot n\Delta\varphi^0 = 16{,}9 \cdot 6 \cdot (0{,}60 - (-0{,}93)) \approx 155;\quad K^p_{298} \approx 10^{155}.$$

Вывод: реакция практически необратима.

Пример 4. (pH > 7). По приведенной схеме ОВР, используя метод электронно-ионного баланса составить полное уравнение ОВР:

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow$$

Рассчитать ЭДС данной системы при стандартных условиях и при следующих равновесных концентрациях реагентов: $[MnO_4^-] = 0{,}01;\ [Mn^{2+}] = 0{,}05;$ $[SO_3^{2-}] = 0{,}01;\ [SO_4^{2-}] = 0{,}05$ и при pH = 4.1 стандартные потенциалы окислителя и восстановителя

$$\varphi^0(MnO_4^- / MnO_4^{2-}) = 0{,}56\ B;\ \varphi^0(SO_4^{2-} + H_2O\,/(SO_3^{2-} + 2OH^-) = -0{,}93\ B;$$

MnO_4^- – окислитель, восстанавливается до MnO_4^{2-}; SO_3^{2-} – восстановитель, окисляется до SO_4^{2-}.

4.2 схема данной ОВР:

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

4.3 Электронно-ионно-молекулярные полуреакции

$$2|\ MnO_4^- + e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$$

$$1|\ SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \leftrightarrow SO_4^{2-} + H_2O\ ;$$

4.3 Умножаем обе полуреакции на соответствующие коэффициенты, суммируем их левые и правые части и получаем ионно-молекулярное уравнение:

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \leftrightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O\ .$$

4.4 Добавляя соответствующие противоионы, получаем полное уравнение реакции:

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O\ .$$

4.5 Проводим тест по кислороду: $13O$ (слева) = $13O$ (справа) – условие материального баланса выполняется.

4.6 Расчёт ЭДС системы при стандартных условиях:

$ЭДС^0 = \Delta\varphi^0 = \varphi^0(MnO_4^-/MnO_4^{2-}) - \varphi^0(SO_4^{2-}/SO_3^{2-}) = 0{,}56 - (-0{,}93) = 1{,}49\ B.$

4.7 Оценку ЭДС при равновесных концентрациях реагентов ведём с использованием уравнения Нернста (10.1.10):

а) вычисление равновесного потенциала перманганат-манганатного электрода:

$$\varphi(Mn) = \varphi^0(MnO_4^- / MnO_4^{2-}) + \frac{0{,}059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[MnO_4^{2-}]}\ 0{,}56 + 0{,}01 \cdot \lg\frac{0{,}01 \cdot 1^8}{0{,}05} = 0{,}553\ B;$$

б) вычисление равновесного потенциала сульфат-сульфитного электрода:

$$\varphi(\text{В}) = \varphi^0(SO_4^{2-} / SO_3^{2-}) + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[SO_3^{2-}]} = -0{,}93 + 0{,}0295 \cdot \lg \frac{0{,}05 \cdot 1^2}{0{,}01 \cdot 10^{-18}} = -0{,}378\ B;$$

в) *ЭДС* = $\Delta\varphi$ = $\varphi(MnO_4^-/MnO_4^{2-})$ – $\varphi(SO_4^{2-}/SO_3^{2-})$ = 0,553–(–0,378) = 0,931 *В*.

Базовый уровень

1 Рассчитайте степень окисления азота в его соединениях: AlN, N_2H_4, NH_2OH, N_2O, NO, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5.

2 Напишите полное уравнение реакции, применяя методы электронного баланса и полуреакций, по следующей схеме полуреакции:

$K_2Cr_2O_7 + SnSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

Определите эквиваленты восстановителя и окислителя; рассчитайте их мольные массы.

3 К какому типу ОВР относится реакция разложения H_2O_2? Чем объясняется способность пероксида водорода к таким превращениям? Закончите уравнения реакций и напишите для каждой из них электронно-ионные и молекулярные уравнения:

1) $H_2O_2 \rightarrow$ *...; 2)* $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 +$ *...; 3)* $H_2O_2 + PbS \rightarrow PbO_2 + S +$ *...*

4. Кислород можно получить в результате разложения таких веществ:

1) $KClO_3 \rightarrow$ *...; 2)* $KMnO_4 \rightarrow$ *...; 3)* $K_2Cr_2O_7 \rightarrow$ *...*

К какому типу ОВР относятся эти реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения этих реакций.

5 К водному раствору $KClO_3$ добавили водный раствор KI_3. В какую сторону пройдет реакция окисления-восстановления? Вычислите ЭДС этой реакции для стандартных условий.

6 Какими свойствами будет обладать $NaNO_2$? Почему? Приведите примеры реакций, где нитрит натрия – окислитель, где – восстановитель?

7 Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определите, прямая или обратная реакция будет протекать в этой системе при стандартных условиях: *1)* $Fe^{2+} + ClO3^- + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$.

2) $Cl_2 + Mn^{2+} + H_2O \leftrightarrow MnO_4^- + Cl^- + H^+$;

3) $NO_3^- + Fe^{2+} + H^+ \leftrightarrow NO + Fe^{3+} + H_2O$;

4) $IO_3^- + SO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow I_2 + SO_4^{2-} + H_2O$.

Для каждой прямой реакции оцените глубину протекания.

Повышенный уровень

1 Закончить составление уравнения следующей реакции:

$$HAsO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + \ldots$$

и составить для него электронные и электронно-ионные схемы полуреакций.

Рассчитать ЭДС реакции для стандартных условий.

2 Зависит ли протекание ОВР от pH среды? Гидроксиламин восстанавливает (при этом окисляется до азота; $\varphi^0(N_2 + 2H_2O + 2H^+/2NH_2OH) = -1{,}87$ *В)* в кислом растворе сульфат железа (+3) до сульфата железа (+2), а в щелочном растворе окисляет (сам при этом восстанавливается до аммиака; $\varphi^0(NH_2OH + 2H_2O/NH_3 + 2OH^-) = +0{,}42$ *В)* гидроксид железа (+2) в гидроксид железа (+3). Составить электронные и ионно-электронные уравнения обеих реакций. Указать окислитель и восстановитель. Определить глубину протекания прямого процесса в обеих случаях.

3 Проходит ли реакция в водном растворе между йодидом натрия и свободным хлором? Для прямой реакции вычислить потенциал Гиббса и провести оценку глубины протекания процесса.

4 Вычислите электродный потенциал системы $ClO_4^- + 8H^+/Cl^- + 4H_2O$ при следующих равновесных молярных концентрациях (моль/дм^3) и pH: 1) $[ClO_4^-] = 0{,}1$; $[Cl^-]$

= 0,05; pH = 1; 2) $[ClO_4^-]$ = 0,05; $[Cl^-]$ = 0,1; pH = 2; 3) $[ClO_4^-]$ = 0,01; $[Cl^-]$ = 0,05; pH = 0,5.

12 При каких значениях pH возможно восстановление ионов MnO_4^- ионами: 1) I^-; 2) Br^-; 3) Cl^-?

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4
2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1
2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

Тема 9. Основные положения электрохимии.
Практическое занятие 9. Гальванические элементы. Коррозия металлов. Электролиз

Цель занятия: Формирование необходимого комплекса знаний об электрохимических процессах и их количественных характеристиках. Формирование навыков использования фундаментальных законов и основных понятий химической науки в области электрохимии для понимания свойств процессов, используемых в современной промышленности

Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы

Знать: основы самоорганизации и самообразования;

Знать: сущность и значение информации в развитии современного общества; основы получения и обработки информации из различных источников

Знать: работы по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Уметь: самостоятельно строить процесс овладения информацией, отобранной и структурированной для выполнения профессиональной деятельности.
Уметь: получать и обрабатывать информацию из различных источников
Уметь: принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования
Наименование формируемых компетенций

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений прикладной электрохимии, тесно связанной с электротехникой, является разработка нетрадиционных химических источников тока (ХИТ), перспективными среди которых являются твердо-электролитные ХИТ с натриевым и литиевым анодами. Применение щелочных металлов в качестве анодных материалов выгодно тем, что они обладают самыми низкими среди других Ме - ов электрохимическими эквивалентами и высокими отрицательными значениями электродных потенциалов. Поэому знания электроххимии –актуальны.

Теоретическая часть

Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, называется гальваническим элементом.

Основная составная часть гальванических элементов – электроды. Чаще всего они бывают металлическими. Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом.

Так, если в гальваническом элементе имеются медный и цинковый электроды, и в последнем происходит процесс окисления цинка: $Zn^0 - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$, то цинковый электрод будет анодом.

Электрод, на котором происходит процесс восстановления, называется катодом. В вышеприведённом примере катодом является медный электрод: $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$.

Электроны с электрода, на котором происходит процесс окисления, переходят на электрод, где протекает процесс восстановления.

Таким образом, в гальваническом элементе, имеющем в качестве катода медную и в качестве анода цинковую пластины, электроны с цинковой пластины будут переходить на медную.

10.7 Электрод в гальваническом элементе находится в растворе электролита. В простейшем случае электролитом является раствор соли того металла, из которого сделан электрод.

Так, в медно-цинковом гальваническом элементе цинковый электрод может быть помещён в раствор сульфата цинка, а медный – в раствор сульфата меди.

Следовательно: цинк помещают в раствор, содержащий катионы цинка, а медь в раствор, содержащий катионы меди.

Система, состоящая из металла, опущенного в раствор, содержащий его ионы, называется полуэлементом и обозначается Me^{n+} / Me (сверху всегда окисленная форма).

Два полуэлемента, соединённые проводником, образуют гальванический элемент (рисунок 9.1):

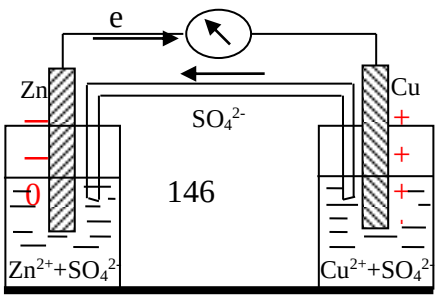


Рисунок 9.1 Схема медно-цинкового гальванического элемента

В гальваническом элементе один электрод (анод) растворяется, т.е. ионы металла переходят в раствор. Так в медно-цинковом гальваническом элементе происходит растворение цинковой пластинки.

В результате перехода ионов цинка с пластинки в раствор на пластинке остаётся избыток электронов, и она заряжается отрицательно. С другой стороны, переход ионов цинка в раствор приводит к увеличению их концентрации в растворе.

Благодаря переходу ионов цинка с пластины в раствор вес цинковой пластинки будет уменьшаться.

Одновременно с этим на медном электроде происходит процесс восстановления ионов меди из раствора: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu$.

За счёт этого процесса концентрация ионов меди в растворе уменьшается, а масса медной пластинки увеличивается.

Переход ионов Cu^{2+} из раствора на пластинку приводит к тому, что медная пластинка заряжается положительно.

Рассмотренный гальванический элемент (элемент Даниэля – Якоби) схематически можно записать следующим образом:

$$(-)Zn\left|ZnSO_4\right\|CuSO_4\left|Cu(+)\right.$$

или в ионной форме:

$$(-)Zn\left|Zn^{2+}\right\|Cu^{2+}\left|Cu(+)\right..$$

Одиночные линии в схемах обозначают границу металл – раствор, а двойные линии – границу между растворами. Отрицательный электрод (анод) записывается слева.

В основе работы разобранного элемента лежит окислительно-восстановительная реакция:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

или в ионной форме:

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu\ .$$

В гальваническом элементе, составленном из железной пластинки, опущенной в раствор $FeSO_4$, и свинцовой пластинки, опущенной в раствор $Pb(NO_3)_2$, железо является анодом. Схема этого элемента следующая:

$$(-)Fe\left|FeSO_4\right\|Pb(NO_3)_2\left|Pb(+)\right..$$

На железном электроде (аноде) происходит окисление. Этот процесс описывается следующим электронно-ионным уравнением:

$$Fe^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}.$$

Железный электрод приобретает отрицательный заряд.

На свинцовом электроде (катоде) происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} из раствора:

$$Pb^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb^0\ .$$

Свинцовый электрод заряжается положительно.

Суммируя оба уравнения, получим ионное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе:

$$Fe + Pb^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Pb\ .$$

Электроны по проводнику, соединяющему пластинки, будут переходить от железной пластинки к свинцовой.

Итак, в гальваническом элементе по проводнику, соединяющему электроды, течёт электрический ток.

Появление электрического тока свидетельствует о наличии разности потенциалов между электродами. Иначе говоря, на одном из электродов возникает какой-то определённый потенциал, различный для различных электродов.

Потенциал, который устанавливается на металлическом электроде, помещённом в раствор соли одноимённого металла, называется электродным потенциалом металла.

Измеренные в стандартных условиях потенциалы металлов называются нормальными (или стандартными) электродными потенциалами металлов. Их значения для различных металлов приведены в таблице 9.1.

Чем легче металл отдаёт электроны, т.е. чем легче он окисляется, тем отрицательнее его электродный потенциал. Иначе говоря, по величине электродного потенциала можно судить о способности металла отдавать электроны, т.е. об активности металла.

Более активный металл имеет более отрицательную величину электродного потенциала. Так, нормальные электродные потенциалы магния, цинка и меди соответственно равны (в В):

$$\varphi^{\circ}(Mg/Mg^{2+}) = -2{,}34; \varphi^{\circ}(Zn/Zn^{2+}) = -0{,}76; \varphi^{\circ}(Cu/Cu^{2+}) = +0{,}34.$$

Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что наиболее активным из этих трёх металлов является магний, а менее активным – медь.

В гальваническом элементе, имеющем два различных металлических электрода, анодом будет металл с меньшей величиной стандартного электродного потенциала, т.е. более активный металл.

Например, в гальваническом элементе

$$Mg\left|Mg^{2+}\right\|Zn^{2+}\left|Zn\right.$$

наиболее отрицателен электродный потенциал магния, поэтому магниевый электрод будет анодом.

На магниевом электроде (аноде) идёт процесс окисления по уравнению:

$$Mg^{0} \leftrightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}\ .$$

На цинковом электроде (катоде) протекает процесс восстановления цинка:

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{0}\ .$$

10.36 Суммарное ионное уравнение реакции, протекающей в таком гальваническом элементе, следующее:

$$Mg^{0} + Zn^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Zn^{0}\ .$$

Величина электродного потенциала металла зависит, главным образом, от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ}(Me/Me^{n+}) + \frac{0{,}059}{n}\lg C(Me^{n+}), \qquad (9.1)$$

где $\varphi^{\circ}(Me/Me^{n+})$ – нормальный электродный потенциал;

n – число отдаваемых (принимаемых) металлом электронов;

$C(Me^{n+})$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм^3.

При концентрации ионов металла, равной 1 моль/дм^3, второй член уравнения обращается в ноль, тогда $\varphi = \varphi^{\circ}$, *т.е. электродный потенциал металла при его концентрации 1 моль/дм^3 представляет собой стандартный электродный потенциал.*

Электродвижущая сила E гальванического элемента определяется разностью потенциалов катода и анода: $E = \varphi_K - \varphi_A$.

Так, ЭДС магниево-цинкового гальванического элемента, при концентрациях ионов соответствующих металлов один моль/дм^3, составляет: $E = \varphi^{\circ}(Zn/Zn^{2+}) - \varphi^{\circ}(Mg/Mg^{2+}) = -0{,}736 - (-2{,}34) = 1{,}604$ В.

Чем больше разность в значениях стандартных электродных потенциалов металлов, тем больше ЭДС гальванического элемента, который эти металлы образуют.

Сравним ЭДС только что разобранного магниево-цинкового гальванического элемента с ЭДС магниево-медного элемента.

$$(-)Mg\left|Mg^{2+}\right\|Zn^{2+}\left|Zn(+);\right.$$

$$C(Mg/Mg^{2+}) = C(Cu/Cu^{2+}) = 1 моль/дм^3$$

$$E = \varphi^{\circ}(Cu/Cu^{2+}) - \varphi^{\circ}(Mg/Mg^{2+}) = +0{,}34 - (-2{,}34) = 2{,}68\,B. .$$

Итак, чем дальше друг от друга находятся металлы в таблице нормальных электродных потенциалов, тем больше ЭДС гальванического элемента.

Как отмечалось ранее в разделе, зависимость величин электродных потенциалов от концентрации окислительной и восстановительной форм реагента и от pH среды выражается уравнением Нернста (9.1).

Уравнение Нернста позволяет проводить расчет ЭДС гальванических элементов при условиях отличных от стандартных.

Изменение изобарного потенциала Гиббса в системе численно равно работе, совершаемой в результате протекания электрохимической реакции:

$$\Delta G = -A = -n\Delta\varphi F, \qquad (9.2)$$

где A – работа электрического тока, равная произведению числа моль перенесенных электронов n, напряжения в электрической цепи $\Delta\varphi$ и постоянной Фарадея F = 96 454 Кл/моль ≈ 96 500 Кл/моль.

Для стандартных условий:

$$\Delta G^0 = -A^0 = -n\Delta\varphi^0 F. \qquad (9.3)$$

Константа равновесия электрохимической реакции для стандартных условий определяется формулой следующего вида:

$$\lg K^p = \frac{n\Delta\varphi^0 F}{2{,}3 \cdot RT} = 16{,}9n\Delta\varphi^0. \qquad (9.4)$$

Величины констант равновесий для разных электрохимических реакций позволяют определять степень их необратимости.

Поскольку электродный потенциал металла зависит от концентрации раствора, то можно составить цепь из одинаковых металлических электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией ионов этого металла – *это концентрационный гальванический элемент*.

ЭДС концентрационного элемента определяется по формуле:

$$ЭДС = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{C_1(Me^{z+})}{C_2(Me^{z+})}, \qquad (9.5)$$

ГДЕ $C(ME^{Z+})$ – концентрация иона металла в приэлектродном слое, моль/дм^3, причем $c_1(me^{z+}) > c_2(me^{z+})$; z – степень окисления иона.

Электролиз

Теоретические основы

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах при пропускании *постоянного* электрического тока через раствор или расплав электролита.

Для осуществления электролиза необходимо в сосуд с раствором или расплавом электролита внести два электрода, соединённые с полюсами внешнего источника постоянного тока.

Электрод, присоединённый к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, называется катодом (К).

Пропускание тока через электролит приводит к тому, что ионы в растворе начинают перемещаться. Положительные ионы, катионы, движутся к отрицательному электроду – катоду. Отрицательные ионы, анионы, движутся к положительно заряженному электроду – аноду.

На катоде идёт процесс восстановления, т.е. процесс присоединения электронов. В наиболее простом случае катионы восстанавливаются по схеме:

$$A^+ + \bar{e} \leftrightarrow A.$$

На аноде идёт процесс окисления, т.е. процесс отдачи электронов ионами. В простейшем случае этот процесс выражают следующим образом:

$$B^- - \bar{e} \leftrightarrow B.$$

Благодаря работе источника тока электроны, отданные ионами на аноде, передаются на катод. В результате анод всё время обедняется электронами, а катод обогащается.

На рисунке 10.1 представлена схема электролизёра.

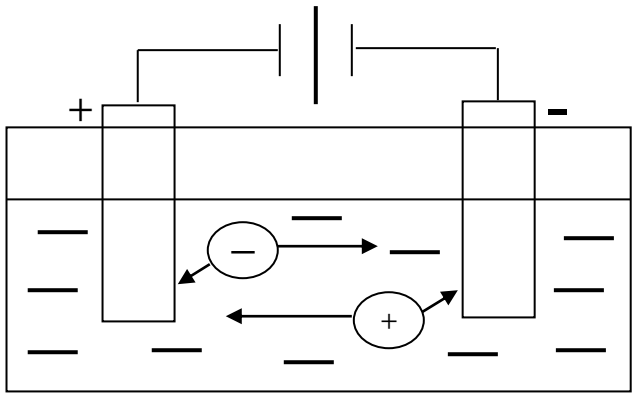


Рисунок 9.1 Схема электролизёра

Расплав хлорида натрия содержит катиона натрия Na^+ и анионы Cl^-. При пропускании через этот расплав электрического тока к катоду направляются ионы натрия, а к аноду – хлорид - ионы.

У катода идёт процесс восстановления в соответствии с уравнением:

$$2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2$$

$$Na^+ + \bar{e} \leftrightarrow Na^0 .$$

У анода идёт процесс окисления по уравнению:

Весь процесс электролиза расплава *NaCl* может быть записан в виде схемы:

$$K: Na^+ + \bar{e} \leftrightarrow Na^0$$

$$A: 2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2 .$$

Таким образом, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде выделяется натрий, на аноде – хлор.

Итак, при электролизе расплавов электролитов на катоде разряжаются катионы, а на аноде анионы, образующие электролит.

Водные растворы электролитов помимо ионов, на которые распадается электролит, содержат молекулы воды, способные принимать участие в катодных и анодных процессах.

На катоде возможен процесс восстановления молекул воды по уравнению:

$$2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 + 2OH^- .$$

На аноде возможен процесс окисления воды, который протекает по схеме:

$$2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow 4H^+ + O_2 .$$

Какие процессы будут происходить на электродах – зависит от величины нормальных окислительно-восстановительных потенциалов того или иного процесса.

Ионы металлов с весьма малой алгебраической величиной стандартного электродного потенциала, от *Li* до *Al* включительно, имеют чрезвычайно малое сродство к электронам, уступая в этом отношении ионам H^+ (см. табл. 9.1). Поэтому при электролизе водных растворов указанных металлов на катоде происходит восстановление воды по схеме, приведенной ранее.

Катионы металлов с положительными значениями стандартного электродного потенциала (*Cu, Ag, Hg, Au и др.*) имеют большее сродство к электронам, чем ионы H^+ (см. табл. 11.1). В итоге, на катоде восстанавливаются ионы металлов по схеме:

$$Me^{n+} + ne^- \leftrightarrow Me^0.$$

Катионы металлов, занимающие в ряду напряжений среднее положение (*Zn, Fe, Cd, Ni* и др.), восстанавливаются на катоде одновременно с восстановлением катионов водорода.

Итак, при определении продуктов электролиза водных растворов электролитов, надо руководствоваться вышеуказанными соображениями, основанными на анализе ряда напряжений.

На катоде легче всего разряжаются такие катионы, которые имеют более положительный электродный потенциал. Например, если электролит содержит ионы Cu^{2+} и Zn^{2+}, то сравнивая значения $\varphi^\circ Cu/Cu^{2+}$ = +0,34 В и $\varphi^\circ Zn/Zn^{2+}$ = –0,76 В, можно сделать заключение, что легче будут разряжаться ионы Cu^{2+}, так как их электродный потенциал больше.

На аноде легче происходит тот процесс, нормальный окислительно-восстановительный потенциал которого меньше. Например, из двух возможных анодных процессов в растворе серной кислоты:

$$2SO_4^{2-} - 2\bar{e} \leftrightarrow S_2O_8^{2-}, \varphi^\circ = +2{,}01$$

и

$$2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow 4H^+ + O_2, \varphi^\circ = +1{,}23$$

следует отдать предпочтение второму, т.к. ему соответствует меньшее значение потенциала.

Среди анионов наибольшей способностью к окислению на аноде обладают анионы бескислородных кислот (Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}). В результате электролиза растворов, содержащих эти ионы, на аноде выделяются свободные галогены или сера.

Восстановление металлов из растворов их солей идёт только в тех случаях, когда данный металл имеет больший электродный потенциал, чем у алюминия, т.е. на катоде выделяются те металлы, которые стоят в ряду напряжения правее алюминия.

Например, электролиз раствора $ZnCl_2$ пойдёт по схеме:

$$K: Zn^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^0$$

$$A: 2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2.$$

При электролизе растворов солей металлов, расположенных в ряду напряжения до алюминия включительно, на катоде происходит восстановление воды по уравнению:

$$2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-.$$

Электролиз раствора $NaCl$ можно изобразить следующей схемой:

$$K: 2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$$

$$A: 2Cl^- - 2\bar{e} \leftrightarrow Cl_2.$$

В катодном пространстве в растворе остаются ионы Na^+ и OH^- (щелочь $NaOH$).

Кислородсодержащие анионы ($NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}$ и др.) имеют больший окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал процесса окисления воды, поэтому при электролизе растворов солей, содержащих эти анионы, на аноде окисляется вода.

Однако есть и исключения, например, при электролизе щелочных растворов гипохлоритов и хлоратов на инертном аноде окисляются анионы ClO^- и ClO_3^- до ClO_3^- и ClO_4^- соответственно.

Например, при электролизе раствора K_2SO_4 протекают следующие процессы:

$$K: 2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$

$$A: 2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow O_2 + 4H^+.$$

На катоде образуется водород, на аноде кислород. В катодном пространстве накапливаются ионы OH^-, в анодном – ионы гидроксония, поэтому окраска лакмуса в катодном пространстве будет синей, а в анодном – красной.

Широкое применение имеет электролиз с *растворимыми анодами*. В качестве таковых применяют медь, серебро, золото, никель и другие металлы. Процесс электролиза при этом заключается в окислении металла-анода до катиона и в последующем его восстановлении вновь до металлического состояния на катоде.

Схема электролиза водного раствора $CuSO_4$ с медным анодом:

$$A: Cu^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Cu^{2+}$$

$$K: Cu^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Cu^0.$$

Соотношение между массой (или объемом) вещества выделившихся на электродах при электролизе и количеством затраченного электричества определяет закон Фарадея: *количество вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит за время t*

$$n(\frac{1}{z_x}X), моль-экв = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z_x}X)} = \frac{It}{96500},$$

где $m(X)$ – масса электрохимически превращенного вещества, *г*; $M(\frac{1}{z_x}X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, *г/моль*;

z – число электронов, участвующих в окислении или восстановлении одного иона; t – время электролиза, *с*.

Или для газов:

$$V(X) = \frac{V_m(\frac{1}{z_x}X)It}{96500},$$

где $V(X)$ – объем электрохимически выделенного газа, *дм*^{3}; $V_m(\frac{1}{Z_{[x}}X)$ – эквивалентный объем электрохимически выделенного газа, *дм*^{3}.

При электролизе водных растворов солей металлов, занимающих промежуточное положение в ряду напряжений, наряду с выделением металла на катоде идет выделение водорода. При этом масса выделившегося металла не эквивалентна количеству прошедшего через раствор электричества, часть которого расходуется на выделение водорода.

Электролиз с наложением внешнего напряжения – ток от внешнего источника проходит через электролитическую ячейку с исследуемым раствором. При этом общее напряжение U складывается из потенциала разложения $E_p = E_{An} - E_{Kt}$, перенапряжении на аноде η_{An}, катоде η_{Kt} и потенциала $U_R = IR$, необходимого для преодоления сопротивления электролита R:

$$U = (E_{An} + \eta_{An}) - (E_{Kt} - \eta_{Kt}) + U_R .$$

Поддерживая определенное значение потенциала катода, можно проводить последовательное выделение металлов из исследуемого раствора или отделение от мешающих примесей (электролиз при контролируемом потенциале).

Процесс электролиза служит прежде всего для промышленного получения алюминия, меди, многих щелочных и щелочноземельных и других металлов; для аналитического определения металлов – *Cu, Pb, Zn* и многих др. Кроме того, с помощью электролиза может быть проведено аналитическое разделение ряда металлов в из их смесей. Например, электролизом ведут определение меди, свинца, олова и цинка в латуни методом раздельного электроосаждения при контролируемом потенциале. Метод внутреннего электролиза используется для аналитических определений очень малых количеств металлов в растворах, которые не могут быть определены другими методами.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Коррозией металлов называется процесс разрушения металла, происходящий под действием окружающей среды. В результате этого процесса металл переходит из свободного состояния в химически связанное.

Так, растворение железа в соляной кислоте или ржавление железных изделий на воздухе являются процессами разрушения этого металла, т.е. процессом коррозии.

По механизму протекания процесса коррозия делится на химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия не сопровождается появлением электрического тока, так как в этом случае нет пространственного разделения процессов восстановления и окисления.

Химическая коррозия протекает как обычная химическая реакция, например, взаимодействие железа с кислородом при высокой температуре:

$$4Fe + 3O_2 \xrightarrow{t} 2Fe_2O_3.$$

Электрохимическая коррозия наблюдается при соприкосновении металлов с водой, растворами электролитов, атмосферным воздухом.

Основное отличие электрохимической коррозии от химической состоит в том, что общая реакция взаимодействия металла с окислителем может быть разделена на два самостоятельных процесса: 1) процесс окисления или анодный процесс; 2) процесс восстановления или катодный.

При электрохимической коррозии процесс окисления и процесс восстановления протекают на различных участках металла – анодном и катодном соответственно.

Процессы, происходящие при электрохимической коррозии, аналогичны процессам, протекающим в гальванических элементах. Процессы электрохимической коррозии сопровождаются перемещением электронов с анодных участков на катодные, т.е. электрохимическая коррозия сопровождается появлением в металле электрического тока.

Анодный процесс при электрохимической коррозии – это переход металла из свободного состояние в ионное:

$$Me^0 - n\bar{e} \leftrightarrow Me^{n+}.$$

Например, при электрохимической коррозии железа происходит следующий анодный процесс:

$$Fe^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Fe^{2+}.$$

Катодный процесс состоит в восстановлении окислителей, т.е. в присоединении электронов к молекулам или ионам из окружающей среды.

Итак, электрохимическая коррозия металлов – это результат действия микрогальванических элементов, образующихся на поверхности металла. В ряде случаев образование таких гальванопар обусловлено наличием в металлах примесей или контактом двух разнородных металлов.

Так, при растворении в разбавленной серной кислоте цинка, содержащего примеси железа, происходят следующие процессы: цинк с примесью железа, помещённый в раствор серной кислоты, представляет собой гальванический элемент

$$(-)Zn\left|H_2SO_4\right|Fe(+).$$

Анодом в этом гальваническом элементе является более активный металл цинк. На аноде происходит следующий процесс:

$$Zn^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Zn^{2+}.$$

Электроны от анода (цинка) направляются к катоду (железу), где происходит процесс восстановления положительно заряженных ионов H^+ из раствора серной кислоты:

$$2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2.$$

Опыт показывает, что скорость процесса растворения цинка, при работе такого гальванического элемента, гораздо больше, чем скорость реакции непосредственного взаимодействия цинка с кислотой.

Особый интерес представляет электрохимическая коррозия в нейтральной среде, так как этот случай наиболее близок к атмосферной коррозии. Электролитом в таком случае является вода с растворёнными в ней газами (CO_2, O_2, зачастую – SO_2, нитрозными газами N_xO_y и др.).

Растворённый в воде кислород, а также кислород воздуха могут принимать участие в катодном процессе, при этом происходит восстановление кислорода согласно уравнению:

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

Растворение в воде углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты, которая при диссоциации даёт небольшое количество ионов H^+:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \xleftrightarrow{H_2O} H_3O^+ + HCO_3^- \xleftrightarrow{H_2O}$$

$$\xleftrightarrow{H_2O} H_3O^+ + CO_3^{2-}.$$

При этом на катоде может происходить восстановление катионов H^+:

$$2H^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2 .$$

Часто катодный процесс является смешанным, т.е. на катоде идёт процесс восстановления кислорода и процесс восстановления ионов H^+, причём последний, как правило, имеет подчинённое значение.

Вещества, усиливающую коррозию, называются *активаторами.* Сильно действующим активатором является ион хлора. Поэтому процессы коррозии в морской воде идут гораздо интенсивней, чем в пресной.

Вещества, замедляющие процесс разрушения металлов, называются *ингибиторами.*

Для защиты металлов от коррозии часто используют различные покрытия, в том числе металлические. В этом случае металлопокрытие должно быть устойчивым к коррозии.

Нарушение целостности металлического покрытия может привести либо к сохранению основного металла, либо к усиленной коррозии. Это зависит от сравнительной активности защищаемого и защитного металла.

Металлическое покрытие из более активного металла, при нарушении целостности его слоя, выступает в роли анода в образовавшемся гальваническом элементе.

Основной металл в процессе работы такого гальванического элемента не будет разрушаться. Покрытие из наиболее активного металла называется анодным.

Когда покрытие сделано из менее активного металла, то нарушение целостности этого покрытия приведёт к образованию гальванического элемента, анодом в котором будет являться защищаемый металл, а катодом – покрытие. Такие покрытия называются катодными. В этом случае основной металл будет разрушаться.

Катодное покрытие является менее выгодным, так как при нарушении его целостности основной металл разрушается.

В случае анодного покрытия основной металл при повреждении покрытия не разрушается. В этом его преимущество.

Вопросы и задания

Пример 1 Стандартные электродные потенциалы для цинка и свинца равны – 0,76 В и – 0,13 В соответственно. У какого из электродов, цинкового или у свинцового, выше плотность двойного электрического слоя, если оба электрода поместить в воду?

Решение

У цинкового электрода величина стандартного электродного потенциала меньше, чем у свинцового, что связанно с большей способностью ионов цинка гидратироваться молекулами воды и переходить из твёрдой поверхности в раствор. В итоге, у цинка создается в приэлектродном слое более мощный двойной электрический слой, чем у поверхности свинцового электрода.

Пример 2 Железная и никелевая пластинки, погруженные в раствор соляной кислоты с концентрацией $C(HCl) = 1$ моль/дм^3, растворяются с выделением водорода. Какой процесс начинается, если пластинки соединить проводником?

Решение

2.1 До соединения проводником и железо, и никель окислялись ионами H^+:

а) $1|Fe^0 - 2e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$; $\varphi^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0{,}44$ *В;*

$1|2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2\uparrow$ $\varphi^0(2H^+/H_2) = 0{,}00$ *В;*

$ЭДС_1 = \varphi^0(2H^+/H_2) - \varphi^0(Fe^{2+}/Fe^0) = 0{,}00 - (-0{,}44) = 0{,}44$ *В;*

б) $1|Ni^0 - 2e^- \leftrightarrow Ni^{2+}$; $\varphi^0(Ni^{2+}/Ni^0) = -0{,}25$ *В;*

$1|2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2\uparrow$ $\varphi^0(2H^+/H_2) = 0{,}00$ *В;*

$ЭДС_2 = \varphi^0(2H^+/H_2) - \varphi^0(Ni^{2+}/Ni^0) = 0{,}00 - (-0{,}25) = 0{,}25$ *В.*

Так как $ЭДС_1 > ЭДС_2$, то на железной пластинке выделение водорода будет более интенсивным, чем на никелевой.

2.2 После соединения пластинок – образуется гальванический элемент, в котором будут протекать реакции:

анод: $1|Fe^0 - 2e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$; $\varphi^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0{,}44$ *В*;

катод: $1|(Ni^0)\ 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2\uparrow$.

Поток электронов с железной пластинки (анода) будет переходить на никелевую (катоду) по проводнику. Поверхность никелевой пластинки, находясь в контакте с раствором содержащим H^+, передает электроны этим катионам, что приводит к образованию молекул водорода.

Пример 3 Ток силой *10 А* проходит через электролизер с платиновыми электродами, в котором находится 500 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей $\omega(NaOH) = 4{,}5\ \%$ ($\rho = 1{,}05$ *г/см*^{3}). Напишите полную схему электролиза водного раствора *NaOH*. Сколько часов потребуется вести электролиз, чтобы массовая доля раствора *NaOH* достигла 10 %?

Решение

3.1 Вычислим массу воды в исходном растворе:

$$m_1(H_2O) = \frac{\rho_1 V_1}{100} \cdot (100 - \omega_1) =$$

$$= \frac{1{,}05 \cdot 500}{100} \cdot (100 - 4{,}5) = 501{,}375\ см^3.$$

3.2 Найдем массу конечного раствора:

$$m_{\text{р-ра2}} = \frac{\omega_1 \rho_1 V_1}{\omega_2} = \frac{4{,}5 \cdot 1{,}05 \cdot 500}{10} = 236{,}25\ \text{г}.$$

3.3 Определим массу воды, подвергшейся электролизу:

$$\Delta m(H_2O) = m_{\text{р-ра1}} - m_{\text{р-ра2}} = \rho_1 V_1 - m_{\text{р-ра2}} =$$

$$= 1{,}05 \cdot 500 - 236{,}25 = 288{,}75\ \text{г}.$$

3.4 Время процесса электролиза составит:

$$\tau = \frac{\Delta m(H_2O)}{M(\frac{1}{2}H_2O)} \cdot \frac{F}{I} = \frac{288{,}75}{18 \cdot \frac{1}{2}} \cdot \frac{96500}{10} = 309604{,}2\,\text{с} = 86{,}0\,\text{ч}.$$

3.5 Реакции, протекающие на электродах:

$$K: 2H_2O + 2\bar{e} \leftrightarrow H_2^0 + 2OH^-$$

$$A: 4OH^- - 4\bar{e} \leftrightarrow 2H_2O + O_2\,.$$

Пример 4 Электролизёр содержит раствор нитрата свинца (+2), анод – свинцовый. Продолжительность электролиза 2 ч 40 мин 50 с, сила тока *5А*. Вычислите теоретическую убыль в массе свинцового анода. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах.

Решение

4.1 Вариант с растворимым анодом. Металлический свинец – анод *($\varphi^0(Pb^{2+}/Pb^0)$ = – 0,126 В)* легче отдает электроны, чем молекулы воды ($2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow O_2 + 4H^+$, φ° = +1,23 В).

Уравнения реакций, происходящих на электродах:

$$K: Pb^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow Pb^0$$

$$A: Pb^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow Pb^{2+}\,.$$

4.2 Теоретическая убыль массы свинца составит:

$$\Delta m(Pb) = \frac{I\tau}{F} \cdot M(\frac{1}{2}Pb) = \frac{5 \cdot 9650}{96500} \cdot 207 \cdot \frac{1}{2} = 51{,}75\ \text{г}.$$

Пример 5 Рассчитайте величины ЭДС и $\Delta G^0_{x.p.}$ для процессов коррозии, протекающих по уравнениям:

$$Me(к) + H_2O_{(ж)} + O_{2(г)} \rightarrow Me(OH)_{n(к)},$$

где *Me – Fe, Ag*. Какой из приведенных металлов будет подвергаться коррозии во влажном воздухе?

Ответ

4.1 Условия протекания прямой реакции при стандартных условиях: *ЭДС* = $\Delta\varphi^0_{x.p.} > 0$ или $\Delta G^0_{x.p.} < 0$.

4.2 Запишем уравнения этих процессов и вычислим для них ЭДС и $\Delta G^0_{x.p.}$:

а) *1| $Fe^0 - 2e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$; $\varphi^0(Fe^{2+}/Fe^0) = -0{,}44$ В;*

анод

1| $2H_2O + O_2 + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$; $\varphi^0(2H_2O + O_2/\ 4OH^-)$ = +0,40 В;

катод

$$ЭДС_1 = \Delta\varphi^0_{x.p.1} = \varphi_k - \varphi_a = +0{,}4 - (-0{,}44) = +0{,}84\ В;$$

$$\Delta G^0_{x.p.1} = -n\,\Delta\varphi^0_{x.p.}F = -2 \cdot 0{,}84 \cdot 96{,}5 = -162{,}12\ кДж/моль$$

$$Fe(к) + H_2O_{(ж)} + O_{2(г)} \rightarrow Fe(OH)_{2(к)}.$$

Вывод: самопроизвольная коррозия железа во влажном воздухе при стандартных условиях возможна.

б) так как $\varphi^0(Ag^+/Ag^0) = +0{,}80\ В > \varphi^0(2H_2O + O_2/\ 4OH^-) = +0{,}40\ В$, то серебро будет являться анодом, тогда

$$ЭДС_2 = \Delta\varphi^0_{x.p.2} = \varphi_k - \varphi_a = +0{,}40 - 0{,}80 = -0{,}40\ В;$$

$$\Delta G^0_{x.p.2} = -n\,\Delta\varphi^0_{x.p.}F = -2 \cdot (-0{,}40) \cdot 96{,}5 = +77{,}20\ кДж/моль$$

$$Ag(к) + 1/2H_2O_{(ж)} + 1/4O_{2(г)} \rightarrow \times Ag(OH)_{2(к)}.$$

Вывод: так как $ЭДС_2 = \Delta\varphi^0_{x.p.} < 0$, а $\Delta G^0_{x.p.2} > 0$, то самопроизвольная коррозия серебра во влажном воздухе при стандартных условиях невозможна.

Базовый уровень

1 В гальваническом элементе проходит реакция:

$$Pb^0 + Cu^{2+} = Pb^{2+} + Cu^0.$$

Составить схему элемента, вычислить стандартную ЭДС и константу равновесия.

2 ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция

$$2Ag^+ + Zn^0 = Zn^{2+} + 2Ag^0$$

равна 1,56 В (298 К). Рассчитайте ΔG и константу равновесия этой реакции.

3 Стандартные электродные потенциалы для железа и кадмия равны – 0,44 В и – 0,40 В соответственно. У какого из электродов, железного или кадмиевого, выше плотность двойного электрического слоя, если оба электрода поместить в воду?

4 Стандартный электродный потенциал серебра равен

$$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0, \ \varphi^0 = 0{,}8 \ В.$$

Каков будет потенциал 1 кг металлического серебра, опущенного в раствор нитрата серебра с $C(AgNO_3) = 1$ моль/дм^3?

5 Изобразите схему работы гальванического элемента, составленного из никелевой и серебряной пластин, опущенных в растворы их нитратов. Укажите катод и анод в этом гальваническом элементе. Какая химическая реакция лежит в основе этого гальванического элемента? Вычислите изменении потенциала Гиббса и константу равновесия этой реакции.

6 Составьте схему гальванического элемента, одним из электродов которого является кадмиевая пластина, погруженная в раствор сульфата кадмия, а другим – медная пластина, опущенная в раствор сульфата меди.

Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при работе элемента. Укажите катод и анод. Составьте схему элемента.

7 Чему равна ЭДС и ΔG гальванического элемента

$$(-)Zn|ZnSO_4||NiSO_4|Ni(+),$$

если концентрация ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} равны (в моль/дм^3): 1) 1,00; 2) 0,1; 3) 0,001?

8 Вычислите ЭДС гальванического элемента

$$(-)Fe|FeCl_2||SnCl_2|Sn(+),$$

если $C(Fe^{2+}) = 0{,}1$ *моль/дм*^{3}, а $C(Sn^{2+}) = 0{,}01$ *моль/дм*^{3}.

9 Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых свинец является катодом, а в другом – анодом. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах этих элементов. Вычислите для каждой реакции константу скорости.

10 Окислительно-восстановительная реакция, протекающая в гальваническом элементе, описывается схемой

$$(-)Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \| MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ \mid \mathrm{Pt}(+).$$

Указать катод и анод. Какую роль играют платиновые электроды? Напишите полное уравнение этой реакции. Вычислите для неё ΔG и стандартную константу скорости.

11 Электродный потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор соли марганца (+2), составляет – 1,1 В. Вычислить концентрацию ионов марганца в растворе.

12 Возможно ли растворение никеля и выделение хрома при погружении никелевой пластинки в раствор соли хрома (+3)?

Возможно ли растворение хрома и выделение металлического никеля при погружении хромовой пластинки в раствор соли Ni^{2+}?

Ответ мотивируйте.

13 Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещенного в раствор уксусной кислоты с $C(CH_3COOH) = 0{,}01$ *моль/дм*^{3}. ЭДС элемента составляет 0,200В. Вычислите pH раствора, константу и степень протолиза (диссоциации) уксусной кислоты. Ответ: pH = 3,39;

$K_a \approx 1{,}7 \cdot 10^{-5}$; $\alpha \approx 4{,}08 \cdot 10^{-2}$ *(4,08 %).*

14 Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещенного в раствор хлорида аммония $C(NH_4Cl) = 0{,}01$ *моль/дм*^{3}. ЭДС элемента составляет 0,366 В. Вычислите pH раствора, константу и степень протолиза (гидролиза) NH_4Cl. Ответ: pH = 6,20; $K_{пр} \approx 5{,}56 \cdot 10^{-10}$; $\alpha_{пр} \approx 6{,}26 \cdot 10^{-5}$ *(*$6{,}26 \cdot 10^{-3}$ *%).*

15 При каких концентрациях хлорида цинка (+2) ЭДС концентрационного элемента равна 0,1 В? Напишите уравнения электродных реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

16 Укажите продукты электролиза водных растворов: H_2SO_4, Na_2SO_4, HCl, $NaCl$, $CaCl_2$, $CoSO_4$.

17 Алюминий в промышленности получают электролизом расплава смеси Al_2O_3(≈ 12 % по массе) и $Na_3[AlF_6]$ (≈ 88 % по массе). Электроды – графитовые. Приведите полную схему электролиза. Для чего применяют комплексную соль $Na_3[AlF_6]$?

18 Промышленное производство натрия ведут электролизом расплавленного $NaCl$ и $NaOH$. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах.

19 Какие процессы происходят на электродах при электролизе раствора хлорида никеля (+2), если оба электрода – никелевые? Как изменится масса анода после пропускания тока силой *3,2 А* в течение 30 мин? Ответ: *1,76 г*.

20 Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при коррозии в воде, находящихся в контакте пластин: а) цинка и олова; б)железа и цинка. Где скорость процессов коррозии выше? Ответ обоснуйте расчетами стандартных ЭДС и ΔG.

21 Назовите несколько металлов, которые могут служить анодным и катодным покрытием для железа. Составьте электронные уравнения электродных процессов, происходящих при электрохимической коррозии: 1) хромированного; 2) никелированного железа во влажном воздухе и в кислой среде. Сравните скорости процессов коррозии в этих случаях.

22 Что такое ржавчина? Напишите её примерную формулу. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Напишите уравнения анодного и катодного процессов. Приведите уравнения образования вторичных продуктов разрушения железа.

23 Железные бочки применяют для транспортировки концентрированной серной кислоты. Однако после освобождения от кислоты бочки чрезвычайно быстро разрушаются. Почему? Что является анодом, что – катодом? Напишите соответствующие уравнения реакций. Составьте схему образующегося при этом гальванического элемента.

Повышенный уровень

1 При какой концентрации ионов Cu^{2+} электродный потенциал меди равен нулю?

2 Гальваническая цепь, собранная из двух цинковых электродов, один из которых погружен в раствор соли цинка с $C_1(Zn^{2+}) = 0{,}1$ моль/дм^3, а другой – в раствор с $C_2(Zn^{2+}) = 0{,}01$ моль/дм^3. Составьте схему концентрационного элемента и рассчитайте его ЭДС.

3 Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и водородного электрода, находящегося в чистой воде.

4 Потенциал металлического марганца по отношению к стандартному водородному электроду в растворах $MnCl_2$ с концентрациями (в моль/дм^3) 0,001; 0,01 и 0,1 соответственно составил (в В): – 1,277; – 1,248 и –1,219. Вычислите стандартный электродный потенциал марганца.

5 Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента, состоящего из двух водородных электродов, погруженных в растворы с pH 2 и 4. Составьте схему этого элемента. Укажите катод и анод.

6 Вычислить потенциал свинцового электрода в насыщенном растворе $PbBr_2$, если концентрация $C(Br^-) = 1$ *моль/дм*^{3}, а произведение растворимости $ПР(PbBr_2) = 9{,}1 \cdot 10^{-6}$.

7 Определите, можно ли получить газообразный фтор электролизом водного раствора фторида натрия, если:

$$2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow O_2 + 4H^+, \ \varphi^\circ = +1{,}23 \text{ В};$$

$$F_2 + 2e^- \leftrightarrow 2F^-, \ \varphi^\circ = +2{,}87 \text{ В};$$

$$2H^+(\text{в } H_2O) + 2e^- \leftrightarrow H_2, \ \varphi^\circ = -0{,}41 \text{ В}.$$

Обсудите аналогичный вопрос с участием других галогенов.

8 Зачем к раствору соляной кислоты, при получении водорода действием её на цинк, в кислоту добавляют немного медного купороса? Дайте объяснения с приведением реакций, происходящих при этом процессов. Можно ли вместо $CuSO_4$ взять другие соли: $AgNO_3$, $NiSO_4$, $FeSO_4$?

9 Как влияет pH среды на скорость атмосферной коррозии железа и цинка? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

Список литературы, рекомендуемый к использованию по данной теме

Основная литература:

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. - 13-е изд., перераб. и доп. - М. : Академия, 2011. - 496 с. : ил. - (Бакалавриат). - Рек.МОиН РФ. - Прил.: с. 461. - Библиогр.: с. 486. - ISBN 978-5-7695-8015-4

2. Михалина, Е. С. Химия окружающей среды : химия живых организмов. Курс лекций / Е. С. Михалина, А. Л. Петелин. — М. : Издательский Дом МИСиС, 2011. — 64 с. — ISBN 978-5-87623-457-5. —Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/56618.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Дополнительная литература:

1. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Г. Глинка ; Под ред. А. И. Ермакова. - Изд. 30-е, испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2003. - 728с. - Библиогр.: с. 704. - Предм. указ.: с. 706. - ISBN 5-89602-017-1

2. Химия металлов : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / составители О. А. Голованова. — Омск : Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2015. — 552 с. —
ISBN 978-5-7779-1875-8. — Текст : электронный // Электронно библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: http://www.iprbookshop.ru/59676.html. — Режим доступа: для авторизир. пользователей

Интернет-ресурсы:

1 http://window.edu.ru/ – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 http://biblioclub.ru/ — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 http://catalog.ncstu.ru/ — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 http://www.iprbookshop.ru — ЭБС.

5 https://openedu.ru – Открытое образование

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждениевысшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

по выполнению самостоятельной работы
по дисциплине «Химия»
для студентов направления подготовки 15.03.04 Автоматизация технологических процессов и производств
направленность (профиль) Информационно-управляющие системы

Невинномысск, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 3
1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины 5
2 План-график выполнения самостоятельной работы 8
3 Контрольные точки и виды отчетности по ним 9
4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания 9
5 Тематический план дисциплины 11
6 Вопросы для собеседования 14
7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала 15
8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов 16
9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции 16
10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям 16

Введение

Настоящее пособие разработано на основе:

– Федерального закона от 29 декабря 2012 г. № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»;

– Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (далее ФГОС ВО);

– нормативно-методических документов Минобрнауки России;

– Устава ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»;

– Приказом Минобрнауки России от 06.04.2021 N 245 «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.08.2021 N 64644);

– локальных нормативных актов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

На современном рынке труда конкурентоспособным может стать только квалифицированный работник соответствующего уровня и профиля, компетентный, свободно владеющей своей профессией и ориентированный в смежных областях деятельности, способный к эффективной работе по специальности на уровне мировых стандартов и готовый к постоянному профессиональному росту.

Самостоятельная работа студента направлена на достижение целей подготовки специалистов-профессионалов, активное включение обучаемых в сознательное освоение содержания образования, обеспечение мотивации, творческое овладение основными способами будущей профессиональной деятельности. Чтобы подготовить и обучить такого профессионала, высшим учебным заведениям необходимо скорректировать свой подход к планированию и организации учебно-воспитательной работы. Это в равной степени относится к изменению содержания и характера учебного процесса. В современных реалиях задача преподавателя высшей школы заключается в организации и направлении познавательной деятельности студентов, эффективность которой во многом зависит от их самостоятельной работы. В свою очередь, самостоятельная работа студентов должна представлять собой не просто самоцель, а средство достижения прочных и глубоких знаний, инструмент формирования активности и самостоятельности студентов.

В связи с введением в образовательный процесс новых образовательных стандартов, с уменьшением количества аудиторных занятий по дисциплинам возрастает роль самостоятельной работы студентов. Возникает необходимость оптимизации самостоятельной работы студентов (далее - СРС). Появляется необходимость модернизации технологий обучения, что существенно меняет подходы к учебно-методическому и организационно-техническому обеспечению учебного процесса.

Данная методическая разработка содержит рекомендации по организации, управлению и обеспечению эффективности самостоятельной работы студентов в процессе обучения в целях формирования необходимых компетенций.

Самостоятельная работа студентов является обязательным компонентом учебного процесса для каждого студента и определяется учебным планом. Виды самостоятельной работы студентов определяются при разработке рабочих программ и учебных методических комплексов дисциплин содержанием учебной дисциплины. При определении содержания самостоятельной работы студентов следует учитывать их уровень самостоятельности и требования к уровню самостоятельности выпускников для того, чтобы за период обучения искомый уровень был достигнут. Так, удельный вес самостоятельной работы при обучении в очной форме составляет до 50% от количества

аудиторных часов, отведённых на изучение дисциплины, в заочной форме - количество часов, отведенных на освоение дисциплины, увеличивается до 90%.

Самостоятельная работа определяется как индивидуальная или коллективная учебная деятельность, осуществляемая без непосредственного руководства педагога, но по его заданиям и под его контролем.

Самостоятельная работа – это познавательная учебная деятельность, когда последовательность мышления студента, его умственных и практических операций и действий зависит и определяется самим студентом. Самостоятельная работа студентов способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня, что в итоге приводит к развитию навыка самостоятельного планирования и реализации деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение необходимыми компетенциями по своему направлению подготовки, опытом творческой и исследовательской деятельности.

На основании компетентностного подхода к реализации профессиональных образовательных программ, видами заданий для самостоятельной работы являются:

- *для овладения знаниями*: чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы), составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста, работа со словарями и справочниками, ознакомление с нормативными документами, учебно-исследовательская работа, использование аудио- и видеозаписей, компьютерной техники и информационно-телекоммуникационной сети Интернет и др.

- *для закрепления и систематизации знаний*: работа с конспектом лекции, обработка текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы, аудио и видеозаписей), повторная работа над учебным материалом, составление плана, составление таблиц для систематизации учебного материала, ответ на контрольные вопросы, заполнение рабочей тетради, аналитическая обработка текста (аннотирование, рецензирование, реферирование, конспект-анализ и др.), завершение аудиторных практических работ и оформление отчётов по ним, подготовка мультимедиа сообщений/докладов к выступлению на семинаре (конференции), материалов-презентаций, подготовка реферата, составление библиографии, тематических кроссвордов, тестирование и др.

- *для формирования умений*: решение задач и упражнений по образцу, решение вариативных задач, выполнение чертежей, схем, выполнение расчетов (графических работ), решение ситуационных (профессиональных) задач, подготовка к деловым играм, проектирование и моделирование разных видов и компонентов профессиональной деятельности, рефлексивный анализ профессиональных умений с использованием аудио- и видеотехники и др.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

Контроль результатов самостоятельной работы студентов может осуществляться в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия по дисциплине и внеаудиторную самостоятельную работу студентов по дисциплине, может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Самостоятельная работа проводится в виде упражнений при изучении нового материала, упражнений в процессе закрепления и повторения, упражнений проверочных и контрольных работ, а также для самоконтроля.

Для организации самостоятельной работы необходимы следующие условия:

1. готовность студентов к самостоятельному труду;

2. наличие и доступность необходимого учебно-методического и справочного материала;

3. консультационная помощь.

Самостоятельная работа может проходить в лекционном кабинете, компьютерном зале, библиотеке, дома. Самостоятельная работа способствует формированию компетенций, тренирует волю, воспитывает работоспособность, внимание, дисциплину и ответственность.

1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины

Дисциплина «Химия» относится к дисциплине базовой части. Она направлена на формирование профессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Наименование компетенций:

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
УК-1 Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач	ИД-1 УК-1 выделяет проблемную ситуацию, осуществляет ее анализ и диагностику на основе системного подхода	**Пороговый уровень** **Понимает**: основные законы общей и неорганической химии **Повышенный уровень** **Понимает**: общие закономерности протекания химических реакций в растворах и твердой фазе, основы химической термодинамики и кинетики
	ИД-2 УК-1 осуществляет поиск, отбор и систематизацию информации для определения альтернативных вариантов стратегических решений в проблемной ситуации	**Пороговый уровень** **Применяет:** интерпретировать закономерности в изменении свойств элементов в связи с их электронным строением (положением в периодической системе), прогнозировать свойства веществ **Повышенный уровень** **Учитывает** и применяет теоретические знания о строении, изменении состава и реакционной способности реагирующих веществ для предсказания особенностей протекания реакций, состава, строения и свойств продуктов; пользоваться Периодической системой
	ИД-3 УК-1 определяет и оценивает риски возможных вариантов решений проблемной ситуации, выбирает оптимальный вариант её решения	**Пороговый уровень** **Использует**: методы анализа результатов эксперимента; **Повышенный уровень** **Использует**: навыки химического эксперимента с учетом правил техники безопасности при

		использовании химических реактивов, анализа результатов опытов и формулирования обоснованных выводов
ОПК-1 Применять естественнонаучные и общеинженерные знания, методы математического анализа и моделирования в профессиональной деятельности	ИД-1 ОПК-1 Применяет основные законы в области естественнонаучных и общеинженерных дисциплин.	**Пороговый уровень** **Понимает:** свойства различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов **Повышенный уровень** **Понимает:** экспериментальные данные о природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности
	ИД-2 ОПК-1 анализирует естественнонаучные и общеинженерные знания, методы	**Пороговый уровень** **Применяет**: анализировать строение вещества, природу химической связи и свойства различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов **Повышенный уровень** **Описывает**: проводить экспериментальные исследования строения вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности
	ИД-3 ОПК-1 Проводит теоретические и экспериментальные исследования в профессиональной деятельности.	**Пороговый уровень** **Овладел:** навыками анализировать, использовать знания о строении вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов **Повышенный уровень** **Овладел:** навыками проведения экспериментальных исследований строения вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности

В рамках курса дисциплины «Химия» самостоятельная работа студентов находит активное применение и включает в себя различные виды деятельности:

– подготовка к практическим занятиям, в том числе работа с методическими указаниями, средствами массовой информации;

– подготовка к лекциям, в том числе самостоятельное углубленное изучение теоретического курса по рекомендованной литературе;

– подготовка к промежуточной аттестации.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к лекциям заключается в получении новых знаний, приобретенных при более глубоком изучении литературы по дисциплине.

Задачи:

– доработка и повторение конспектов лекции;

– осмысление содержания лекции, логической структуры, выводов.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к практическим занятиям заключается в углублении, расширении, детализировании знаний, полученных на лекциях в обобщенной форме.

Задачи:

– развить способность применять полученные знания на практике при решении конкретных задач;

– проверить знания студентов, полученные на лекциях и при самостоятельном изучении литературы.

2 План-график выполнения самостоятельной работы

Таблица 1 – Виды самостоятельной работы для очной формы обучения

Коды реализуемых компетенций, индикатора(ов)	Вид деятельности студентов	Средства и технологии оценки	Объем часов, в том числе		
			СРС	Контактная работа с преподавателем	Всего
Очная форма обучения					
2 семестр					
УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	Подготовка к лабораторной работе	Собеседование	6,0	1,2	7,2
	Самостоятельное изучение литературы	Собеседование	24,51	1,29	25,8
	Подготовка к экзамену	Вопросы к экзамену	25,5	1,5	27
Итого за 2 семестр			56,01	3,99	60

3 Контрольные точки и виды отчетности по ним

В рамках рейтинговой системы успеваемость студентов по каждой дисциплине оценивается в ходе текущего контроля и промежуточной аттестации.

4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания

Компетенция (ии), индикатор (ы)	Уровни сформированности компетенци(ий),			
	Минимальный уровень не достигнут (Неудовлетворительно) 2 балла	Минимальный уровень (удовлетворительно) 3 балла	Средний уровень (хорошо) 4 балла	Высокий уровень (отлично) 5 баллов
Компетенция: УК-1 Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач				
Результаты обучения по дисциплине (модулю): *Индикатор:* ИД-1 УК-1 выделяет проблемную ситуацию, осуществляет ее анализ и диагностику на основе системного подхода	не понимает основные законы общей и неорганической химии	не в достаточном объеме понимает основные законы общей и неорганической химии	понимает основные законы общей и неорганической химии	понимает общие закономерности протекания химических реакций в растворах и твердой фазе, основы химической термодинамики и кинетики
ИД-2 УК-1 осуществляет поиск, отбор и систематизацию информации для определения альтернативных вариантов стратегических решений в проблемной ситуации	не применяет интерпретацию закономерности в изменении свойств элементов в связи с их электронным строением (положением в периодической системе), прогнозировать свойства веществ	не в достаточном обьеме может интерпретировать закономерности в изменении свойств элементов в связи с их электронным строением (положением в периодической системе), прогнозировать свойства веществ	применяет интерпретитацию закономерности в изменении свойств элементов в связи с их электронным строением (положением в периодической системе), прогнозировать свойства веществ	учитывает и применяет теоретические знания о строении, изменении состава и реакционной способности реагирующих веществ для предсказания особенностей протекания реакций, состава, строения и свойств продуктов; пользоваться Периодической системой
ИД-3 УК-1 определяет и оценивает риски возможных вариантов решений проблемной	не использует методы анализа результатов эксперимента	не в достаточном объеме использует методы анализа результатов эксперимента	Использует методы анализа результатов эксперимента	использует методы и навыки химического эксперимента с учетом правил техники безопасности при

ситуации, выбирает оптимальный вариант её решения				использовании химических реактивов, анализа результатов опытов и формулирования обоснованных выводов
Компетенция: ОПК-1 Способен применять естественнонаучные и общеинженерные знания, методы математического анализа и моделирования в профессиональной деятельности				
ИД-1 ОПК-1 Применяет основные законы в области естественнонаучных и общеинженерных дисциплин	не понимает методы научного познания природы и место химии в современной научной картине мира	не в достаточном объеме понимает методы научного познания природы и место химии в современной научной картине мира	понимает методы научного познания природы и место химии в современной научной картине мира	понимает экспериментальные данные о природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности
ИД-2 ОПК-1 анализирует естественнонаучные и общеинженерные знания, методы	не понимает строение вещества, природу химической связи и свойства различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	не в достаточном объеме понимает строение вещества, природу химической связи и свойства различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	понимает строение вещества, природу химической связи и свойства различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	проводит экспериментальные исследования строения вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности
ИД-3 ОПК-1 Проводит теоретические и экспериментальные исследования в профессиональной деятельности.	не владеет навыками анализировать, использовать знания о строении вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	не в достаточном объеме навыками анализировать, использовать знания о строении вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	владеет навыками анализировать, использовать знания о строении вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов, соединений, веществ и материалов	владеет навыками проведения экспериментальных исследований строения вещества, природе химической связи и свойствах различных классов химических элементов в профессиональной деятельности

5 Тематический план дисциплины

№	Раздел (тема) дисциплины	Реализуемые компетенции, индикаторы	Контактная работа обучающихся с преподавателем, часов				Самостоятельная работа, часов
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	Групповые консультации	
Очная форма обучения							
2 семестр							
1	Основные понятия и законы химии.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3		6		6
2	Строение атома.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3				6
3	Периодическая система и периодический закон Д.И. Менделеева.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3				6
4	Химическая связь.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3				3
5	Общие закономерности протекания химических процессов.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3		6		3
6	Растворы.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	6		6		18

7	Комплексные соединения.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3				
8	Окислительно-восстановительные реакции.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	3		6		
9	Основные положения электрохимии.	УК-1 ИД-1 УК-1 ИД-2 УК-1 ИД-3 ОПК-1 ИД-1 ОПК-1 ИД-2 ОПК-1 ИД-3	5		8		
	ИТОГО за 2 семестр		32		32		44
	ИТОГО		32		32		44

№ Темы дисциплины	Наименование тем дисциплины, их краткое содержание	Объем часов	Из них практическая подготовка, часов
2 семестр			
1	Основные понятия и законы химии 1. Основы самоорганизации и самообразования при изучении дисциплины 2.Сущность и значение информации о химии в развитии современного общества	**1,5**	**1,5**
1	Основные понятия и законы химии 1.Основы получения и обработки информации о химии из различных источников. 2.Химия как мировоззренческая наука	**1,5**	
2	Строение атома. 1.Последовательность развития понятия атом. Электронные формулы атомов. 2.Электронные структуры элементов периодической системы малых и больших периодов. Двойственная природа электрона.	**1,5**	**1,5**
2	Строение атома. 1.Современные представления о строении атома - ядро и электроны; их заряд и масса. 2.Оценка размеров атомов с помощью постоянной Авогадро. Атомные орбитали. Квантовые числа.	**1,5**	
3	Периодическая система и периодический закон Д.И. Менделеева. 1.Структура горизонтальная и вертикальная периодической системы 2.Периоды и семейства элементов. Группы и подгруппы. Периодичность свойств элементов. 3.Закономерности в изменении энергий ионизации, сродства к	**3,0**	**1,5**

	электрону, электроотрицательности, атомных и ионных радиусов.		
4	Химическая связь. 1.Условия образования химической связи. Параметры молекул. 2.Природа химической связи. Ионная связь. Ковалентная связь. Металлическая связь. Водородная связь.	**3,0**	**1,5**
5	Общие закономерности протекания химических процессов 1.Энергетика химических превращений. Термохимия. Изобарные и изохорные процессы. Термодинамическая система. 2.Закон сохранения энергии. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические уравнения. Закон Гесса. Стандартные состояния вещества.Химическая кинетика.	**1,5**	
5	Общие закономерности протекания химических процессов 1.Скорость химической реакции. Необходимые факторы для протекания реакции. 2.Энергия активации. Активированный комплекс. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.	**1,5**	
6	Растворы. 1.Виды концентраций. Растворимость.Коэффициент растворимости и его смысл. Растворы насыщенные и ненасыщенные. Закон распределения. Растворимость газов. Тепловые эффекты процессов растворения. 2.Свойства растворов неэлектролитов. Понятие о процессах диффузии и осмоса. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа и условия его выполнения. Давление насыщенного пара над растворами. Законы Рауля.	**3**	**1,5**
6	Растворы. 1.Причины невыполнения законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов. Изотонический коэффициент и его смысл. Понятие об диэлектрической проницаемости и ионизирующей способности растворителя. Теория электролитической диссоциации.	**3**	**1,5**
7	Комплексные соединения. 1.Комплексообразователь. Лиганды. Координационное число. Классификация и номенклатура	**3**	**3**
8	Окислительно-восстановительные реакции. 1.Окислители и восстановители.Алгоритмы составления уравнений ОВР в соответствии с правилами ИЮПАК.	**1,5**	
8	Окислительно-восстановительные реакции. 1.Метод электронного баланса. Ионно-электронный метод.	**1,5**	
9	Основные положения электрохимии. 1. Гальванические элементы. Стандартные потенциалы. Ряд напряжений. Техника определений стандартных потенциалов окислителей и восстановителей. 2.ЭДС гальванического элемента и её вычисление. Связь энергии Гиббса с ЭДС гальванического элемента. Уравнение Нернста. Элемент Даниэля-Якоби.	**1,5**	**1,5**
9	Основные положения электрохимии. 1.Понятие о концентрационных гальванических элементах. Схемы гальванических элементов. 2.Электролиз. Определение, сущность. Электролиз расплавов и растворов. Растворимые и нерастворимые электроды. Схемы электролиза с применением нерастворимых и растворимых	**1,5**	

	анодов.		
9	Основные положения электрохимии. 1.Аккумуляторы. Аккумуляторы кислотные и щелочные. Практическое значение электролиза. Топливные элементы. Законы электролиза М. Фарадея. 2.Коррозия металлов. Типы коррозии. Скорость коррозии и факторы на неё влияющие. Защита металлов от коррозии.	**2**	**2,5**
	Итого за 2 семестр	**32**	**16**
	Итого	**32**	**16**

6 Вопросы для собеседования

Вопросы для экзамена

1. Определение, цели и задачи дисциплины «Химия».
2. Основы самоорганизации и самообразования при изучении дисциплины;
3. Сущность и значение информации о химии в развитии современного общества;
4. Основы получения и обработки информации о химии из различных источников.
5. Базовые методы исследовательской деятельности в химической технологии.
6. Основные понятия химии - атом, молекула, химический элемент, моль, эквивалент.
7. Углеродная единица. Абсолютная и относительная атомная и мольная массы.
8. Основные законы химии. Закон сохранения массы веществ, закон постоянства состава, Закон Авогадро и его следствия. Относительная плотность газов. Определение мольных масс газов. Уравнение Клапейрона-Менделеева.
9. Квантовые числа. Принцип Паули. Принцип наименьшей энергии. Правила Клечковского. Правило Гунда.
10. Две формулировки периодического закона Д.И. Менделеева. Структура ПС. Определение периодов и групп. Причина периодичности свойств веществ. Понятие о вторичной периодичности.
11. Природа химической связи (ХС). Типы ХС.
12. Ковалентная связь (КС) - направленность, насыщаемость, полярность и поляризуемость.
13. Термохимия. Тепловые эффекты. Понятие энтальпии. Термохимические уравнения. Закон Гесса и его следствие
14. Химическая кинетика - определение, задачи. Необходимые и достаточные условия протекания химических реакций.
15. Скорость химических реакций. Закон действия масс.
16. Зависимость скорости реакций от температуры. Правило Вант-Гоффа. Понятие о катализе.
17. Химическое равновесие. Константа равновесия. Условия смещения химического равновесия - принцип Ле-Шателье.
18. Уравнение Гиббса и его анализ.
19. Определение растворов. Способы выражения концентраций растворов.
20. Теория электролитической диссоциации. Понятие "протолиз". Константа и степень протолиза.
21. Протолиз различного типа солей. Константа и степень протолиза.
22. Комплексные соединения (КС) - определение, причины образования. Основные положения теории А. Вернера.
23. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) - определение, типы.
24. Алгоритмы составления полных уравнений ОВР - электронного и ионно-электронного балансов.

25. Предмет электрохимии. Гальванический элемент (ГЭ). Стандартный электродный потенциал (СЭП). Стандартный водородный электрод - устройство и принцип работы.
26. Определение СЭП металлов. Понятие ЭДС ГЭ.
27. Зависимость ОВ - потенциалов от различных факторов. Уравнение Нернста. Схемы ГЭ.
28. Электролиз - определение; устройство и принцип работы электролизёра.
29. Электроды - растворимые и нерастворимые. Электролиз растворов и расплавов.
30. Законы электролиза М. Фарадея.
31. Коррозия металлов - химическая и электрохимическая.
32. Защита металлических изделий от коррозии.
33. Процессы коррозии протекающие при нарушении покрытий оцинкованного, луженного, кадмированного, хромированного и никелированного железа.
34. История развития понятия "атом". Модель атома Дж. Дж. Томсона. Ядерная модель Э. Резерфорда.
35. Уравнение М. Планка. Планетарная модель атома Н. Бора.
36. Растворимость газов. Закон Генри. Тепловые эффекты растворения.
37. Давление насыщенного пара. Изменение температуры кипения и кристаллизации.
38. Первый и второй законы Рауля.
39. Вода - протолиз, ионное произведение; pH и pOH. Понятие о буферных растворах.
40. Направленность ОВР. Уравнение Нернста.
41. Электролитический синтез алюминия и меди.
42. Аккумуляторы - щелочные и кислотные.
43. Сущность ОВ-процессов при зарядке и разрядке свинцового, железо-никелевого и серебряно-цинкового электродов.

7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала

Самостоятельная работа студента в ходе **лекционных занятий** включает изучение вопросов теории, вынесенных на самостоятельное изучение в соответствии с рабочей программой дисциплины, проработку лекционных материалов для подготовки к контролю знаний на лекционных занятиях (опрос) и подготовку вопросов для обсуждения при консультации с преподавателем.

Работа с лекционным материалом не завершается по окончании лекции. На 2 часа лекции необходимо затратить около часа на работу с конспектом. За это временя необходимо перечитать записи, пополнить их данными, которые удалось запомнить из речи преподавателя, но не удалось записать. Работая с конспектом, нужно отметить непонятные вопросы для выяснения которые у преподавателя на консультации. Отдельно следует выделить связанные с темой лекции вопросы, которые преподаватель поручил проработать самостоятельно.

Активно проработанный в течение семестра конспект лекций в дальнейшем служит основой для подготовки к экзамену.

Вопросы для самостоятельного изучения представлены в п. 5.

Самостоятельная работа в ходе **практикума** включает выполнение заданий к практическим занятиям, в частности решение задач различного уровня сложности. Задачи приведены в методических указаниях к практическим занятиям и фондах оценочных средств.

Зная тему практического занятия, необходимо готовиться к нему заблаговременно. Для эффективной подготовки к практическому занятию необходимо иметь методическое руководство к практическому занятию.

Критерии оценивания практических занятий представлен в фонде оценочных средств.

При проверке практического задания, оцениваются: последовательность и рациональность изложения материала; полнота и достаточный объем ответа; научность в оперировании основными понятиями; использование и изучение дополнительных литературных источников

Критерии оценивания результатов самостоятельной работы: вопросы для собеседования и экзамена приведены Фонде оценочных средств по дисциплине

8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов

Самостоятельная работа является одним из видов учебной деятельности обучающихся, способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Аудиторная самостоятельная работа по учебной дисциплине осуществляется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется по заданию преподавателя без его непосредственного участия.

Виды заданий для внеаудиторной самостоятельной работы, их содержание и характер могут иметь вариативный и дифференцированный характер, учитывать специфику изучаемой учебной дисциплины, индивидуальные особенности обучающегося.

Контроль самостоятельной работы и оценка ее результатов организуется как единство двух форм:

1. самоконтроль и самооценка обучающегося;
2. контроль и оценка со стороны преподавателя.

9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции

В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации, положительный опыт в ораторском искусстве. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

В ходе подготовки к семинарам изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях: журналах, газетах и т.д. При этом учесть рекомендации преподавателя и требования учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем и предусмотренной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар. Готовясь к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. Продумать примеры с целью обеспечения тесной связи изучаемой теории с реальной жизнью. Своевременное и качественное выполнение самостоятельной работы базируется на соблюдении настоящих рекомендаций и изучении рекомендованной литературы. Студент может дополнить список использованной литературы современными источниками, не представленными в списке рекомендованной литературы, и в дальнейшем использовать собственные подготовленные учебные материалы при написании работ.

10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям

Практическое занятие – один из самых эффективных видов учебных занятий, на которых студенты учатся творчески работать, аргументировать и отстаивать свою позицию, правильно и доходчиво излагать свои мысли перед аудиторией. Основное в подготовке и проведении практических занятий – это самостоятельная работа студента над изучением

темы. Студент обязан точно знать план занятия либо конкретное задание к нему. На занятии обсуждаются узловые вопросы темы, однако там могут быть и такие, которые не были предметом рассмотрения на лекции. Могут быть и специальные задания к той или иной теме.

Готовиться к лабораторному занятию следует заранее. Необходимо внимательно ознакомиться с планом и другими материалами, уяснить вопросы, выносимые на обсуждение. Затем нужно подобрать литературу и другой необходимый, в т.ч. рекомендованный, материал (через библиотеку, учебно-методический кабинет кафедры и др.). Но прежде всего, следует обратиться к своим конспектам лекций и соответствующему разделу учебника. Изучение всех источников должно идти под углом зрения поиска ответов на выносимые на практико-ориентированные занятия вопросы.

Завершающий этап подготовки к занятиям состоит в выполнении индивидуальных заданий.

В случае пропуска занятия студент обязан подготовить материал и отчитаться по нему перед преподавателем в обусловленное время. Может быть предложено отдельным бакалаврам, ввиду их слабой подготовки, более глубоко освоить материал и прийти на индивидуальное собеседование.

Студент не допускается к зачету, если у него есть задолженность по практическим занятиям.