

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 « Корректирующий курс по химии»
для студентов заочной формы обучения
направления подготовки
18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в
химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Невинномысск 2022

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «*Корректирующий курс по химии*». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

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, старший преподаватель.

Отв. редактор

А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.

Содержание

Введение.....	4
Тема 1. Основные понятия и законы химии.....	5
Практическое занятие 1. Основные классы неорганических веществ. Основные законы химии.....	5
Тема 2. Строение атома.....	13
Практическое занятие 2. Электронные формулы атомов.....	13
Тема 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	18
Практическое занятие 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	18
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов.....	21
Практическое занятие 4. Химическая термодинамика. Энергетика химических процессов. Направленность химических процессов.....	21
Тема 5. Общие закономерности протекания химических процессов.....	35
Практическое занятие 5. Скорость химических реакций. Химическое равновесие.....	35
Тема 6. Растворы.....	46
Практическое занятие 6. Растворы. Способы выражения концентрации растворов. Растворы электролитов. Растворы неэлектролитов.....	46
Тема 7. Комплексные соединения.....	55
Практическое занятие 7. Комплексные соединения.....	55
Тема 8. Окислительно-восстановительные реакции.....	65
Практическое занятие 8. Окислительно-восстановительные реакции.....	65
Тема 9. Основные положения электрохимии.....	76
Практическое занятие 9. Гальванические элементы. Коррозия металлов. Электролиз.....	76

Введение

Дисциплина «Корректирующий курс по химии» 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 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

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

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
<i>Металлы</i> (88 элементов): s-элементы (кроме H и He); p-элементы Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi; d-элементы; f-элементы. <i>Неметаллы</i> (22 элемента): s-элементы	<i>Двухэлементные</i> (бинарные) гидриды LiH, NaH, CaH ₂ , карбиды SiC, CaC ₂ , Al ₄ C ₃ , нитриды Na ₃ N, Mg ₃ N ₂ , оксиды CaO, Al ₂ O ₃ , сульфиды K ₂ S, ZnS, галиды NaCl, FeCl ₃ . <i>Многоэлементные</i> Соли

<p>Н, He; p-элементы B, C, Si, N, P, S O, As, Se, Te, галогены, благородные газы.</p>	средние	NaNO ₃ , K ₃ PO ₄ ,
	кислые	NaHSO ₄ , KH ₂ PO ₄ ,
	(гидро-)	Ca(HCO ₃) ₂ ,
	основные	MgOHCl, Al(OH) ₂ Cl,
	(гидроксо-)	(CuOH) ₂ SO ₄ ;
		Гидроксиды:
основания	КОН, Ni(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	
амфолиты	Zn(OH) ₂ ↔ H ₂ ZnO ₂ ;	
	Al(OH) ₃ ↔ H ₃ AlO ₃	
	Кислоты	
Безкислородные	HF, HCl, HBr, HI	
Кислородсодержащие	HNO ₃ , H ₂ SO 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).

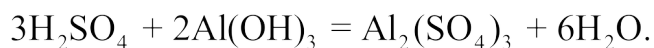
Основные понятия и основные законы химии

Моль – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов или других частиц), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ¹²C. 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 Cl₂ 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 Cl₂ 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



шести ионам водорода (в трёх реагирующих молекулах серной кислоты) соответствуют две молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$, следовательно, одному иону водорода эквивалентна $1/3$ молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$, иначе говоря, эквивалент $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет $1/3$ моль $\text{Al}(\text{OH})_3$. В реакции окисления-восстановления



атом магния теряет два электрона: $\text{Mg}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и поэтому один эквивалент магния составляет $1/2$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна 78,0 г/моль, а эквивалентная масса составляет $1/3$ мольной массы $\text{Al}(\text{OH})_3$, 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 массам (объёмам):

$$\frac{m(X_1)}{M_{\text{э}}(X_1)} = \frac{m(X_2)}{M_{\text{э}}(X_2)}, \quad (1.1)$$

$$\frac{V(X_1)}{V_{\text{э}}(X_1)} = \frac{V(X_2)}{V_{\text{э}}(X_2)}. \quad (1.2)$$

Вопросы и задания:

Приведём примеры выполнения типичных заданий, приведённых в работе.

Пример 1. Составьте формулу нормальной (средней) соли бария и мышьяковой кислоты.

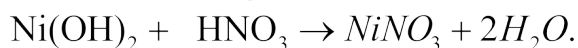
Решение. Формула мышьяковой кислоты H_3AsO_4 . Молекула соли, образованная ионом Ba^{2+} и кислотным остатком AsO_4^{3-} , должна быть электронейтральна. Наименьшее общее кратное чисел 2 и 3 (заряды ионов) равно 6, поэтому молекула должна содержать $6:2 = 3$ атома бария и $6:3 = 2$ кислотных остатка AsO_4^{3-} . Формула соли $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Пример 2. Составьте формулу основной соли алюминия и бромоводородной кислоты.

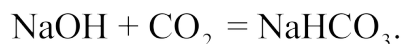
Решение. Молекула основной соли должна содержать кислотные остатки иона Br^- , иона Al^{3+} и OH^- -группы. Так как в молекуле гидроксида алюминия всего три OH группы, а остатка с OH^- -группами возможно два: $(\text{Al}(\text{OH})_2)^+$ и $(\text{AlOH})^{2+}$, то и основных солей будет всего две: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Br}$ и AlOHBr_2 .

Пример 3. Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NaHCO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

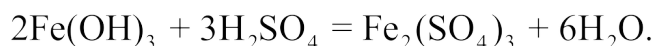
Решение. Нормальную соль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ можно получить при взаимодействии основания $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и азотной кислоты HNO_3 :



Кислую соль, гидрокарбонат натрия NaHCO_3 , получают действием углекислого газа на гидроксид натрия:



Соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть синтезирована, например, так:



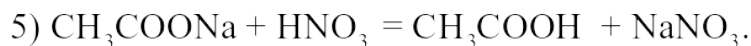
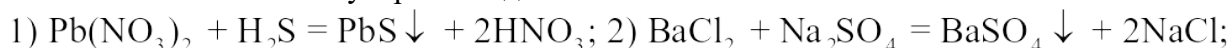
Химические реакции идут до конца, если в растворе образуется осадок, газ, слабый электролит или комплексный ион. Уравнения реакций ионного обмена необходимо писать в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах. При написании ионных уравнений формулы газов, осадков и слабых электролитов следует записывать 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.

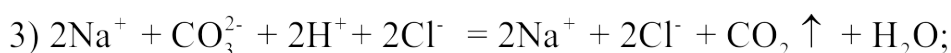
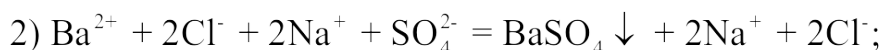
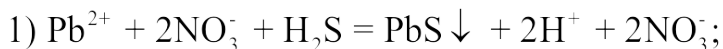
Пример 4. Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения реакций между следующими веществами:

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 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 .

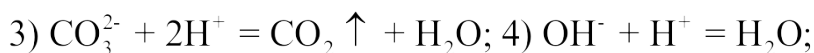
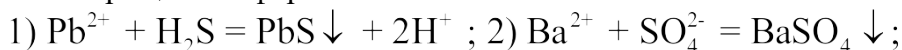
Решение. В молекулярном виде:



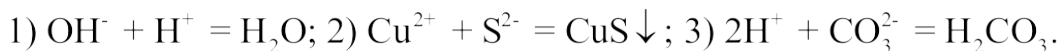
В ионном виде:



И в сокращённой форме:



Пример 5. По сокращённым ионным уравнениям напишите полные молекулярные уравнения:



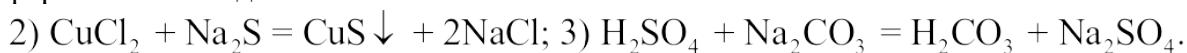
Решение. В левой части этих ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует, пользуясь таблицей растворимости, выбирать сильные электролиты, содержащие соответствующий ион. Например, ион H^+ содержится в составе сильного электролита HCl , а OH^- – в NaOH . Тогда:

1) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ – молекулярная форма;

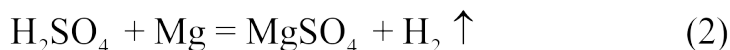
$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ – полная ионная форма; и тогда сокращённая ионная форма будет иметь заданный вид:



Следовательно, молекулярное уравнение составлено правильно. Оставшиеся два уравнения составляются по аналогичным принципам и соответствующие им молекулярные формы имеют вид:



Пример 1. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H_2SO_4 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях, выраженных уравнениями:



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): $M(\text{H}_2\text{SO}_4)/1 = 98$ г/моль, а в реакции (2): $M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 49$ г/моль. Эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакции (3): $M(\text{Al}(\text{OH})_3)/1 = 78$ г/моль; , а в реакции (4): $M(\text{Al}(\text{OH})_3)/3 = 26$ 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; $\text{Al}(\text{OH})_3$ взаимодействует с одной эквивалентной массой HCl 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и 1/3 моль.

Пример 2. В какой массе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится столько же эквивалентов, сколько в 624 г $\text{Al}(\text{OH})_3$?

Решение. Эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна 1/3 его мольной массы, т.е. $78/3 = 26$ г/моль. Следовательно, в 624 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержится $624:26 = 24$ эквивалента. Эквивалентная масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна 1/2 его мольной массы, т.е. 37 г/моль. Отсюда 24 эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют массу $37,3 \cdot 24 = 888$ г.

Пример 3. На восстановление 7,09 г оксида металла (+2) требуется 2,24 дм³ водорода (нормальные условия). Вычислите эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла?

Решение. Мольный объем любого газа при нормальных условиях составляет 22,4

дм³. Отсюда эквивалентный объем водорода $V_{\text{э}}(\text{H}_2)$, молекула которого состоит из двух атомов водорода, равен $22,4/2 = 11,2$ дм³.

В соответствии с законом эквивалентов составляем соотношение:

$$\frac{m(\text{MeO})}{M_{\text{э}}(\text{MeO})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}$$

Подставив соответствующие значения из условия задачи, получаем:

$$\frac{7,09}{2,24} = \frac{M_{\text{э}}(\text{MeO})}{11,2}; \quad M_{\text{э}}(\text{MeO}) = \frac{7,09}{2,24} \cdot 11,2 = 35,45 \text{ г/моль.}$$

Далее, учитывая, что эквивалентная масса оксида $M_{\text{э}}(\text{MeO})$ складывается из суммы эквивалентных масс металла ($M_{\text{э}}(\text{Me})$) и кислорода ($M_{\text{э}}(\text{O}) = 8$ г/моль), найдём:

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = M_{\text{э}}(\text{MeO}) - M_{\text{э}}(\text{O}) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль.}$$

Атомная масса металла составит:

$$A(\text{Me}) = M_{\text{э}}(\text{Me}) \cdot V(\text{Me}) = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \text{ г/моль.}$$

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:

$$M_{\text{э}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x), \text{ г/моль} = M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{NO}_3^-) = M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62;$$

б) эквивалентная масса сульфата равна сумме эквивалентных масс металла и сульфатной группы:

$$\begin{aligned} M_{\text{э}}(\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y), \text{ г/моль} &= M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{SO}_4^{2-}) = \\ &= M_{\text{э}}(\text{Me}) + \frac{1}{2} M(\text{SO}_4^{2-}) = M_{\text{э}}(\text{Me}) + \frac{1}{2} \cdot 96 = M_{\text{э}}(\text{Me}) + 48. \end{aligned}$$

Учитывая сказанное, получим:

$$\frac{m(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{M_{\text{э}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)} = \frac{m(\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y)}{M_{\text{э}}(\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y)},$$

или

$$\frac{1,64}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62} = \frac{1,36}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 48}.$$

Ответ: $M_{\text{э}}(\text{Me}) = 20$ 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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 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 , $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

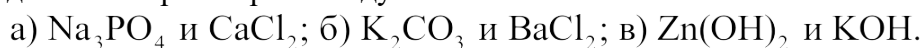
5. Напишите химические формулы следующих солей: сульфат меди (+2), гидросиликат натрия, ацетат калия, хлорид дигидроксожелеза (+3), карбонат аммония, дигидрофосфат лития, тетрагидроксоалюминат калия. Укажите типы приведённых солей.

6. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

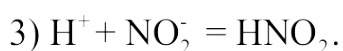
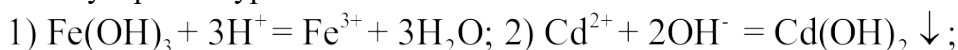


7. Какие из веществ: NaCl , NiSO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 – взаимодействуют с раствором гидроксида натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

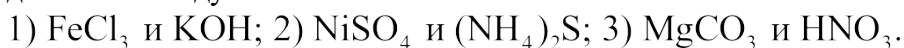
8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:



9. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



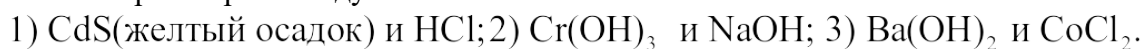
10. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между:



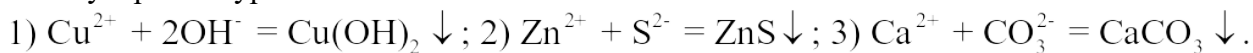
11. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



12. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:



13. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:

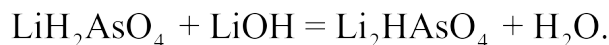
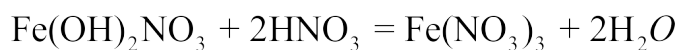


14. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) фосфата.

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 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ и дигидроарсената лития LiH_2AsO_4 в реакциях, выражаемых уравнениями:



Повышенный уровень

1. С какими из перечисленных ниже веществ прореагирует азотная кислота: N_2O_5 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, 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 $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 2) FeCl_3 и NH_4OH ; 3) CH_3COONa и HCl .

5. Укажите, в каких из приведённых случаев взаимодействие произойдёт:

1) $\text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow ?$; 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow ?$;

3) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$; 4) $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow ?$.

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 дм³ 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
s	p	d	f

Буквенное обозначение энергетического подуровня l :

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 l – *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:

Так	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↑</td> </tr> </table>	↑	↑	↑	или так	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">↓</td> <td style="text-align: center;">↓</td> <td style="text-align: center;">↓</td> </tr> </table>	↓	↓	↓
↑	↑	↑							
↓	↓	↓							
	$(+1/2+1/2+1/2) = 3/2$		$ (-1/2-1/2-1/2) = 3/2$						
но не так	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">↓</td> <td style="text-align: center;">↑</td> </tr> </table>	↑	↓	↑	И не так	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;"> </td> </tr> </table>	↑↓	↑	
↑	↓	↑							
↑↓	↑								
	$(+1/2-1/2+1/2) = 1/2$		$(+1/2-1/2+1/2) = +1/2$						

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:

${}_{14}\text{Si}$

n=3	↑↓	↑	↑						
n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	d				
n=1	↑↓	p							
	s								

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:

Si^*	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^0$	↑	↑	↑	↑					
	n=3									
	n=2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	d				
	n=1	↑↓	p							
		s								

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 В, 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: $\text{Э}^{3-}: \dots 3d^{10} 4s^2 4p^6$; $\text{Э}^{3+}: \dots 3s^2 3p^6 3d^0 4s^0$. 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, имеющих в атоме не спаренных электронов, называется *спинвалентностью*. Реакционная способность химической связи определяется ее *количественными характеристиками*, к числу которых относятся: *длина, валентный угол и энергия.*

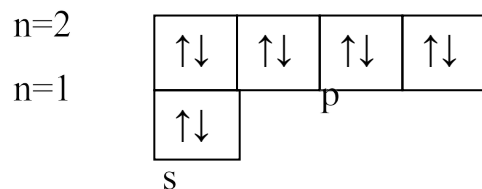
Теория химической связи дает возможность описать распределение электронной плотности в молекуле. *Химическая связь имеет место там, где электронная плотность между атомами наибольшая.*

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.

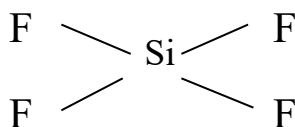
Вопросы и задания

Пример. Пользуясь электронной структурой атома кремния в возбужденном состоянии (см. пример 2 в разделе 3), объясните механизм образования молекулы SiF_4 и иона $[\text{SiF}_6]^{-2}$.

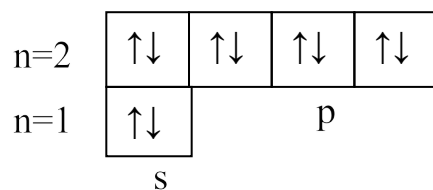
Решение. Атом фтора имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^5$:



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 Cl_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 изменения 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:*

$$Q = \Delta U + A. \quad (4.1)$$

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: T = 298,15 K, P = 101,3 кПа. Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме системы, равен изменению внутренней энергии:

$$Q_v = \Delta U. \quad (4.2)$$

Большинство химических реакций протекает при постоянном давлении. Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta H. \quad (4.3)$$

Энтальпия равна сумме внутренней энергии и работы расширения:

$$H = U + pV. \quad (4.3)$$

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	$\Delta H_{\text{образ.}}$,
----------	---------------------------------------	----------	------------------------------

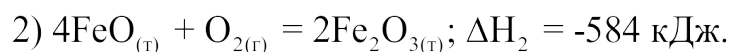
			кДж/моль
Al ₂ O ₃ (т)	-1675	H ₂ O(г)	-242
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	-3434	H ₂ S(г)	-20
CH ₄ (г)	-75	MgO(т)	-601
C ₂ H ₆ (г)	-85	Mg(NO ₃) ₂ (т)	-790
C ₆ H ₆ (ж)	49	NO ₂ (г)	33
CO(г)	-110	NaHCO ₃ (т)	-914
CO ₂ (г)	-393	Na ₂ CO ₃ (т)	-1129
COS(г)	-137	Na ₂ S(т)	-372
HCl(г)	-92	Na ₂ SO ₃ (т)	-1090
HNO ₃ (ж)	-173	Na ₂ SO ₄ (т)	-1388
CuO(т)	-165	POCl ₃ (ж)	-597
Cu(NO ₃) ₂ (т)	-307	PCl ₅ (т)	-369
H ₂ O(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, характеризующее 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

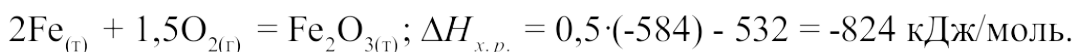
Пример 1. Вычислить стандартную теплоту образования оксида железа (+3) по следующим термохимическим уравнениям:



Решение. Запишем термохимическое уравнение образования Fe₂O₃ из простых веществ:



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 $\Delta H_{\text{х.р.}}$:



Для расчета тепловых эффектов химических реакций часто используют первое следствие из закона Гесса:

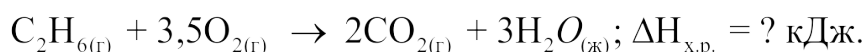
Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{кон.}^{обр.} - \sum \Delta H_{исх.}^{обр.} \quad (4.4)$$

Пример 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения этана исходя из стандартных теплот образования. Какое количество теплоты выделится или поглотится, если: а) сгорит 90 г этана; б) образовалось 89,6 дм³

CO_2 (н.у.).

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции горения этана в расчете на 1 моль:



Рассчитаем тепловой эффект реакции по первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{обр.} + 2\Delta H_{\text{CO}_2}^{обр.} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}^{обр.},$$

$\Delta H_{\text{O}_2}^{обр.} = 0$, так как это простое вещество.

Подставим значения теплот образования из таблицы 6.1:

$$\Delta H_{x.p.} = 3 \cdot (-286) + 2 \cdot (-393) + 85 = -1559 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку $\Delta H_{x.p.} < 0$, реакция экзотермическая.

По уравнению реакции сгорит 1 моль C_2H_6 , т.е. 30 г. По условию задачи в реакцию вступило 90 г C_2H_6 , что составляет:

$$n(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6}}{M_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{90 \text{ г}}{30 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль.}$$

Тогда количество тепла, выделенного при сгорании 90 г этана, будет:

$$Q = n\Delta H_{x.p.} = 3 \cdot (-1559) = -4677 \text{ кДж.}$$

По уравнению реакции из одного моль этана образуется 2 моль CO_2 . Напомним, что моль газа, при н.у., занимает объем 22,4 дм³. По условию задачи образовалось 89,6 дм³ CO_2 , что составляет:

$$n = \frac{V_{\text{CO}_2}}{22,4} = \frac{89,6}{22,4} = 4 \text{ моль.}$$

Количество тепла, выделяемое при этом, равно:

$$Q = n\Delta H_{\text{х.р.}} = 4 \cdot (-1559) = -6236 \text{ кДж.}$$

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:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H_{\text{исх.}}^{\text{сгор.}} - \sum \Delta H_{\text{кон.}}^{\text{сгор.}} \quad (4.5)$$

Теплотой сгорания вещества $\Delta H^{\text{сгор.}}$ называется тепловой эффект реакции окисления одного моль вещества кислородом с образованием высших (устойчивых) оксидов. Для органических соединений 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.

Вещество	$\Delta H^{\text{сгор.}}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^{\text{сгор.}}$, кДж/моль
CO	-283	CH ₃ COOH	-874
CH ₄	-890	CH ₃ COOC ₂ H ₅	-2254
C ₂ H ₂	-1300	C ₂ H ₃ COOH	-1370
C ₂ H ₆	-1560	H ₂	-286
C ₂ H ₅ OH	-1367	NH ₃	-383
		N ₂ O	-69

Пример 3. Рассчитайте тепловой эффект реакции этерификации исходя из стандартных теплот сгорания. *Таблица 4.2 – Стандартные энтальпии сгорания некоторых соединений* теплот сгорания. Какое количество теплоты выделится или поглотится, если в реакцию вступило 138 г этанола?

Решение. Запишем термохимическое уравнение реакции:



Тепловой эффект химической реакции рассчитаем по второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{C_2H_5OH}^{сгор} + \Delta H_{CH_3COOH}^{сгор} - \Delta H_{CH_3COOC_2H_5}^{сгор}$$

$\Delta H_{H_2O}^{сгор} = 0$, так как вода – это высший оксид.

Подставим численные значения теплот сгорания из таблицы 6.2:

$$\Delta H_{x.p.} = -1367 - 874 + 2254 = 13 \text{ кДж/моль},$$

так как $\Delta H_{x.p.} > 0$, реакция эндотермическая.

По уравнению реакции реагирует 1 моль C_2H_5OH . По условию задачи в реакцию вступило 138 г C_2H_5OH , что составляет:

$$n = \frac{m_{C_2H_5OH}}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{138 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 3 \text{ моль}.$$

Тогда количество тепла, поглощенного в данной реакции:

$$Q = n\Delta H_{x.p.} = 3 \cdot 13 = 39 \text{ кДж}.$$

Следствия из закона Гесса применяются также при термодимических расчетах для определения теплот образования или сгорания исходных веществ или продуктов реакции.

Пример 4. Вычислите стандартную теплоту образования бензола на основании термодимического уравнения реакции его сгорания:



Решение. По первому следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = 3\Delta H_{H_2O}^{обр.} + 6\Delta H_{CO_2}^{обр.} - \Delta H_{C_6H_6}^{обр.}$$

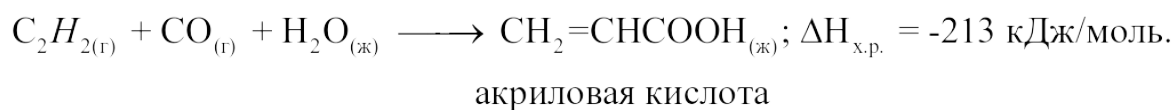
$\Delta H_{O_2}^{обр.} = 0$, так как это простое вещество. Выразим теплоту образования бензола:

$$\Delta H_{C_6H_6}^{обр.} = 3 \cdot \Delta H_{H_2O}^{обр.} + 6 \cdot \Delta H_{CO_2}^{обр.} - \Delta H_{x.p.}$$

Подставим численные значения из таблицы 6.1:

$$\Delta H_{C_6H_6}^{обр.} = 6 \cdot (-393) + 3 \cdot (-242) + 3133 = 49 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. Вычислите стандартную теплоту сгорания ацетилен C_2H_2 на основании термодимического уравнения:



Решение. По второму следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{C_2H_2}^{сгор} + \Delta H_{CO}^{сгор} + \Delta H_{H_2O}^{сгор} - \Delta H_{C_2H_3COOH}^{сгор},$$

где $\Delta H_{H_2O}^{сгор} = 0$.

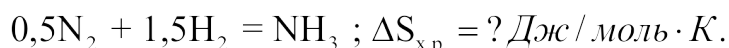
Отсюда выразим теплоту сгорания ацетилена:

$$\Delta H_{C_2H_2}^{сгор} = \Delta H_{x.p.} - \Delta H_{CO}^{сгор} + \Delta H_{C_2H_3COOH}^{сгор};$$

$$\Delta H_{C_2H_2}^{сгор} = -213 + 283 - 1370 = -1300 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 5. Рассчитайте изменение энтропии при синтезе аммиака.

Для решения задачи запишем уравнение реакции в расчете на 1 моль аммиака:



Знак изменения энтропии можно установить по количеству моль газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{\text{кон.}} - n_{\text{исх.}} = 1 - (0,5 + 1,5) = -1,$$

где $n_{\text{кон.}}$ и $n_{\text{исх.}}$ – количество моль конечных и исходных веществ; Δn – изменение количества моль газообразных веществ при реакции.

Поскольку $\Delta n < 0$, 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:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = S_{NH_3}^0 - 0,5 \cdot S_{N_2}^0 - 1,5 \cdot S_{H_2}^0,$$

где S^0 – стандартные энтропии веществ.

Подставим их числовые значения:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = 192,8 - 0,5 \cdot 191,6 - 1,5 \cdot 130,6 = -98,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

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

$\Delta S_{x.p.}^0 < 0$. 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

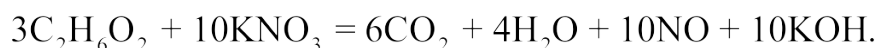
объединяются изобарно-изотермическим потенциалом:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta H_{x.p.} - T \Delta S_{x.p.} \quad (4.6)$$

Критерием самопроизвольного протекания реакции является убыль изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_{x.p.} < 0$. 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:



В соответствии со следствием из закона Гесса изобарный потенциал данного превращения может быть выражен через изобарные потенциалы образования участников превращения:

$$\Delta G_{превр} = (6 \cdot \Delta G_{CO_2}^{обр} + 4 \cdot \Delta G_{H_2O}^{обр} + 10 \cdot \Delta G_{NO}^{обр} + 10 \cdot \Delta G_{KOH}^{обр}) - (3 \cdot \Delta G_{C_2H_6O_2}^{обр} + 10 \cdot \Delta G_{KNO_3}^{обр}).$$

Подставим числовые значения из таблицы 3:

$$\Delta G_{превр} = 6 \cdot (-394,6) + 4 \cdot (-228,8) + 10 \cdot 80,6 + 10 \cdot (-379,3) - (3 \cdot (-319,4) + 10 \cdot (-393,4)) = -1377,6 \text{ кДж}.$$

Теперь вычислим изменение изобарного потенциала химической реакции в расчете на 1 моль этиленгликоля:

$$\Delta G_{x.p.} = \Delta G_{превр} / n_{C_2H_6O_2} = -1377,6 \text{ кДж} / 3 \text{ моль} = -459,2 \text{ кДж} / \text{моль}.$$

Такому изобарному потенциалу соответствует термохимическое уравнение:

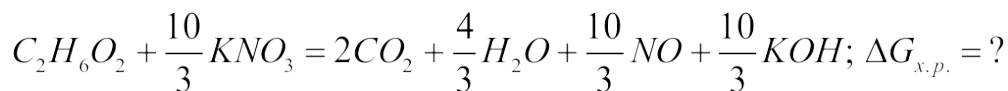


Таблица 4.3 – Значения стандартных потенциалов образования некоторых веществ $\Delta G_{образ.}^0$ (кДж/моль)

Вещество	$\Delta G_{образ.}^0$	Вещество	$\Delta G_{образ.}^0$	Вещество	$\Delta G_{образ.}^0$	Вещество	$\Delta G_{образ.}^0$
LiH	-68,7	SrH ₂	-140	CHF ₃	-644,7	C ₁₀ H ₈	201,0
NaN	-33,6	BaH ₂	-151	CHClF ₂	-429,4	H ₂ O _(г)	-228,8
KN	-34	Ca(OH) ₂	-899	CF ₄	-888,9	H ₂ O _(ж)	-237,4

RbH	-27,6	Sr(OH) ₂	-876	CCl ₂ F ₂	-435	H ₂ O _{2(ж)}	-120,5
LiOH	-439	Ba(OH) ₂	-855	C ₂ F ₄	-615,7	KNO ₃	-393,4
NaOH	-380	CO ₂	-395	C ₂ H ₆ O ₂	-319,4	KCl	-409,0
KOH	-379	CH ₄	-50,8	C ₃ H ₅ (OH) ₃	-477	KMnO ₄	-729,6
RbOH	-374	CH ₃ F	-223,1	C ₅ H ₄ O ₂	-112,5	MnO ₂	-467,0
BeH ₂	+15,5	CH ₂ O	-110	C ₆ H ₅ Cl	89,3	NO	80,6
CaH ₂	-138	CH ₂ F ₂	-418,3	C ₆ H ₅ CH 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 $\Delta G_{x.p.} < 0$ может быть применен и для анализа устойчивости химических соединений на основании величин их изобарных потенциалов образования. Чем меньше $\Delta G_{x.p.}$, 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 ₃ F	-223,1
CH ₂ F 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 CH₄ и CF₄ 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 ($T = 298 \text{ К}$; $P = 101325 \text{ Па}$). Формула для расчета изобарного потенциала $\Delta G_{x.p.}^0$ приобретает вид:

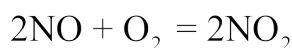
$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0 \quad (4.7)$$

Эта формула имеет приближенный характер, но позволяет на основании $\Delta G_{x.p.}^0 = 0$ рассчитывать температуру, соответствующую равновесному состоянию системы:

$$T_{\text{равни}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} \quad (4.8)$$

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



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:



В соответствии со следствием из закона Гесса, выразим изменение энтропии при химической реакции через энтропии участников равновесия:

$$\Delta S_{x.p.} = S_{\text{NO}_2}^0 - S_{\text{NO}}^0 - \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}^0 = 240 - 211 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -73,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Аналогично найдем энтальпию химической реакции:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \Delta H_{\text{NO}_2}^{\text{обр.}} - \Delta H_{\text{NO}}^{\text{обр.}} = 32 - 90 = -58 \text{ кДж/моль}.$$

Напомним, что теплоты образования простых веществ приняты равными нулю ($\Delta H_{\text{O}_2}^{\text{обр.}} = 0$).

Теперь вычислим температуру, при которой достигается термодинамическое равновесие:

$$T_{\text{равн}} = \frac{-58 \cdot 10^3}{-73,5} = 789 \text{ K}.$$

Изобарный потенциал при разных температурах рассчитаем по формуле с учетом множителя 10^{-3} :

$$\Delta G_{x.p.}^0 = -58 + 73,5 \cdot 10^{-3} \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta S < 0$, то функция $\Delta G_{x.p.}^0 = f(T)$ – возрастающая.

Подставляя значения температур из условия примера, найдем изобарные потенциалы (кДж/моль):

$$\Delta G_{600}^0 = -13,9; \Delta G_{700}^0 = -6,55; \Delta G_{800}^0 = 0,8; \Delta G_{900}^0 = 8,15; \Delta G_{1000}^0 = 15,5.$$

На основании этих данных строим график:

T, K	600	700	800	900	1000
$\Delta G_{x.p.}^0$	-13,9	-6,55	0,8	8,15	15,5

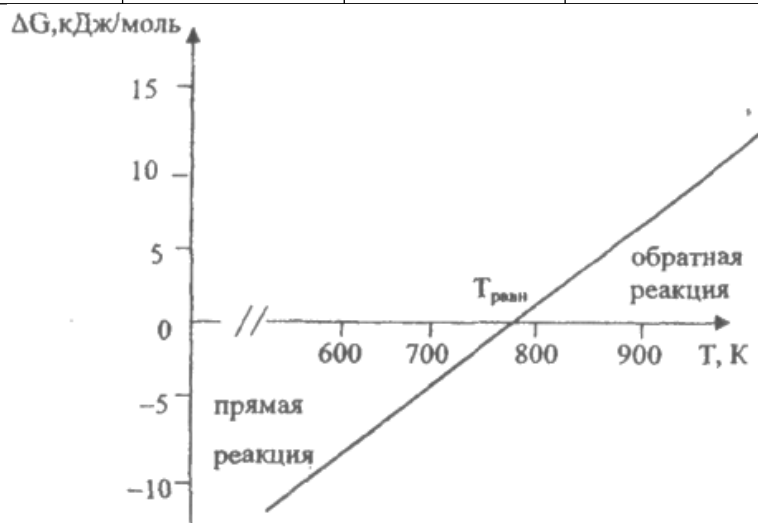


Рисунок 4.1. График зависимости изменения изобарного потенциала от температуры

Из графика следует, что при $T < T_{\text{равн}}$ преобладает прямая реакция, при $T > T_{\text{равн}}$

– обратная. Поскольку реакция экзотермическая, то при $T < T_{\text{равн}}$ направленность реакции определяется преобладанием энтальпийного фактора, а при $T > T_{\text{равн}}$ – 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	$\Delta H_{x.p.},$ кДж / моль	Ответы $\Delta H^{обр.},$ кДж / моль
1	1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\underline{\text{NO}} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-1169	90
	2) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-1530	
2	1) $4\text{As}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{As}_2\underline{\text{O}}_{3(г)}$	-1328	-925
	2) $\text{As}_2\underline{\text{O}}_{3(г)} + \text{O}_{2(г)} = \underline{\text{As}_2\text{O}_5}_{(г)}$	-261	
3	1) $\text{CuCl}_{2(м)} + \text{Cu}_{(м)} = 2\underline{\text{CuCl}}_{(м)}$	-56	-136
	2) $\text{Cu}_{(м)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{CuCl}_{2(м)}$	-216	
4	1) $2\text{P}_{(т)} + 3\text{Cl}_{2(г)} = 2\underline{\text{PCl}_3}_{(ж)}$	-574	-375
	2) $\underline{\text{PCl}_5}_{(г)} = \text{PCl}_3_{(ж)} + \text{Cl}_{2(г)}$	88	
5	1) $2\text{Pb}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\underline{\text{PbO}}_{(т)}$	-438	-277
	2) $2\underline{\text{PbO}}_{2(г)} = 2\text{PbO}_{(т)} + \text{O}_{2(г)}$	116	

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	$\text{H}_2\underline{\text{S}}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{COS}_{(г)}$	102	102
7	$\text{S}_{(т)} + 2\text{CO}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)} + 2\underline{\text{CO}}_{(г)}$	64	538
8	$\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 2\underline{\text{H}_2\text{O}}_{(г)}$	88	-332
9	$\text{PCl}_5_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{POCl}_3_{(ж)} + 2\underline{\text{HCl}}_{(г)}$	836	-680
10	$2\underline{\text{NaHCO}_3}_{(г)} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$	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 дм³ первого газа.

№ задачи	Уравнения реакции	V, дм³	Ответы Q, кДж/моль
11	$2\underline{\text{CH}_4}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 4\text{H}_2_{(г)}$	89,6	-140

12	$2\text{NH}_{3(\text{r})} + 2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	67,2	-1045,5
13	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + 2\text{CO}_{2(\text{r})} = 4\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	112	590
14	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	44,8	496
15	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{CH}_{4(\text{r})}$	56	-165

4. Рассчитайте стандартную теплоту образования первого в уравнении вещества исходя из приведенного термохимического уравнения реакции и данных по $\Delta H^{\text{обр.}}$.

№ задачи	Уравнения реакции	$\Delta H^{\text{обр.}}$, кДж / моль
16	$2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 6\text{SO}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{r})}$	-1736
17	$4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{HNO}_{3(\text{ж})}$	-252
18	$2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{r})} = 2\text{MgO}_{(\text{r})} + 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	510
19	$2\text{CuO}_{(\text{r})} + 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{r})}$	-416
20	$\text{Na}_2\text{SO}_{3(\text{r})} = \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{r})} + \text{Na}_2\text{S}_{(\text{r})}$	-176

5. По данным таблицы вычислите изменение изобарного потенциала обратимой реакции при температурах: 800, 900, 1000 и 1100 К. 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	$\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, кДж/моль	$\Delta S^0_{\text{х.р.}}$, Дж/моль·К
1.	$\text{SO}_{2(\text{r})} + 0,5\text{O}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{3(\text{r})}$	-99	-93
2.	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$	+173	+176
3.	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-132	-134
4.	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$	+207	+216
5.	$\text{C}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})}$	-75	-82
6.	$3\text{Fe}_{(\text{r})} + 2\text{CO}_{(\text{r})} = \text{Fe}_3\text{C}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	-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 $\Delta S_{x.p.}^0$
	1	2	3	4	1	2	3	4	
1.	$\text{NH}_{3(r)} + 3/4\text{O}_{2(r)} = 3/2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 1/2\text{N}_{2(r)}$				192	205	189	192	33,75
2.	$\text{KClO}_{3(r)} = \text{KCl}_{(r)} + 3/2\text{O}_{2(r)}$				143	83	205		247,5
3.	$2\text{C}(r) + 3\text{H}_{2(r)} = \text{C}_2\text{H}_{6(r)}$				74	131	229		-312
4.	$\text{CH}_{4(r)} + 4\text{Cl}_{2(r)} = \text{CCl}_{4(ж)} + 4\text{HCl}_{(r)}$				186	223	215	187	-115
5.	$\text{C}_6\text{H}_{6(ж)} + \text{NH}_{3(r)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(ж)} + \text{H}_{2(r)}$				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.

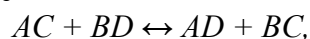
Химическая кинетика – это учение о скорости химических процессов, их направленности и о факторах на них влияющих.

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



то скорость этой реакции определяется уменьшением концентрации (моль/дм³) 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:

$$\bar{v} = -(\Delta C / \Delta t), \quad (5.1)$$

где \bar{v} – скорость прямой реакции, ΔC - молярная концентрация, t – время.

Графически эта зависимость изображена на рисунке 5.1.

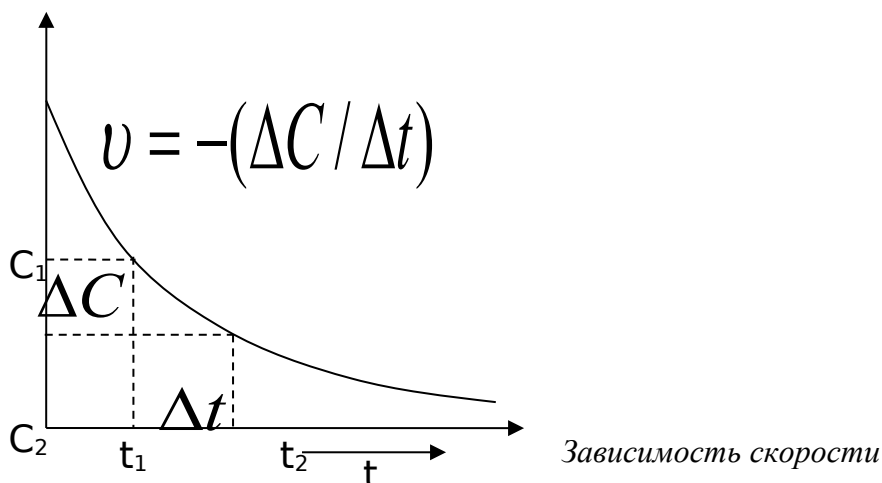
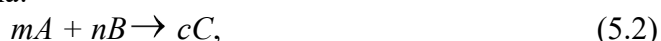


Рис. 5.1
Зависимость скорости
реакции от времени

Довольно распространены реакции типа:



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:

$$\bar{v} = \bar{k} [A]^x \cdot [B]^y, \quad (5.3)$$

где \bar{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.

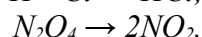
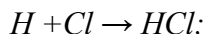
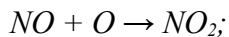
Уравнения типа (5.3), устанавливающие экспериментально определенную зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, называют кинетическими уравнениями реакций.

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.

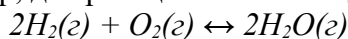
Примеры прямых элементарных реакций:



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



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

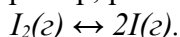
$p(H_2)$, Па	$p(O_2)$, Па	Вид кинетического уравнения	Суммарный порядок
130 – 2600	26600 – 53300	$v = kp_{H_2}^1 p_{O_2}^0$	1
2600 – 8000	20000 – 53300	$v = kp_{H_2}^0 p_{O_2}^{0,5}$	0,5
8000 – 50600	1330 – 5300	$v = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,3}$	0,7

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.

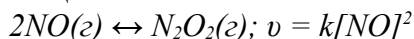
В частности, к мономолекулярным реакциям относят реакции разложения молекул и внутримолекулярных перегруппировок, например, реакцию разложения молекул йода:



Кинетическое уравнение этого процесса имеет первый порядок:

$$v = k[I_2].$$

Примеры бимолекулярных реакции:



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

Тримолекулярная реакция:

$Cl_2(g) + 2NO(g) \leftrightarrow 2NOCl(g)$; $v = k[Cl_2][NO]^2$ – 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.

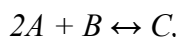
Если реакция идет по стадиям, то её порядок реакции меньше или равен молекулярности реакции. Так, например, при синтезе воды (см. таблицу 5.1) при порядке реакции равном единице ($n = 1$; $v = kp_{H_2}^1 p_{O_2}^0$), реакция – мономолекулярная; при $n = 0,5$ ($v = kp_{H_2}^0 p_{O_2}^{0,5}$), реакция – мономолекулярная; при $n = 0,7$ ($v = kp_{H_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,3}$), 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 сложное уравнение реакций не отражает их реальный механизм.

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



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:

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

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: при увеличении температуры на каждые 10°C 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 10°C , называется температурным коэффициентом и обозначается γ .

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

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5.4)$$

где v_{t_2} и v_{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:



Скорости прямого и обратного процессов выражаются следующими уравнениями:

$$\bar{v} = k[A]^m[B]^n \quad (5.6)$$

$$\bar{v} = k[C]^p[D]^q. \quad (5.7)$$

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.

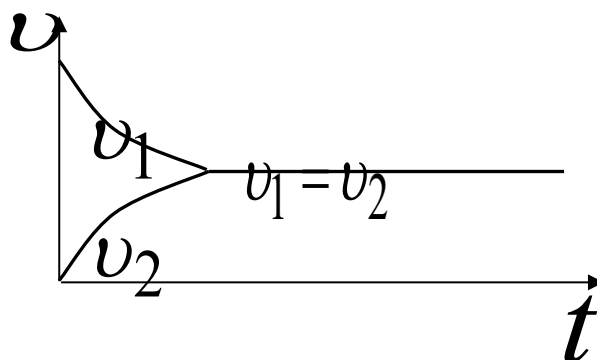


Рисунок 5.1 Зависимость прямой и обратной реакций от времени

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

$$\bar{k}[A]^m[B]^n = \bar{k}[C]^p[D]^q. \quad (5.8)$$

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

$$\bar{k} / \bar{k} = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}. \quad (5.9)$$

Отношение двух постоянных величин есть величина постоянная, следовательно:

$$\bar{k} / \bar{k} = K^p = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}. \quad (5.10)$$

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: *константа 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 (5.11) 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 – С 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 $2N_2O_5(g) \leftrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, протекает в две стадии:

- 1) $N_2O_5(g) \leftrightarrow N_2O_3(g) + O_2(g)$ – медленно;
- 2) $N_2O_5(g) + N_2O_3(g) \leftrightarrow 4NO_2(g)$ – быстро.

Определите порядок и молекулярность этого процесса.

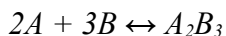
Решение. Из условий задачи следует, что скорость реакции, в целом, определяется первой стадией процесса. Итак, скорость реакции пропорциональна концентрации $N_2O_5(g)$, т.е. процесс разложения оксида азота (+5) – реакция первого порядка, мономолекулярная.

Задача 2. Вычислите значение константы скорости при некоторой температуре для элементарной реакции $C(g) + D(g) \leftrightarrow B(g)$, если при концентрациях $[C] = 0,04$ моль/дм³ и $[D] = 0,05$ моль/дм³ скорость реакции составила $v = 3,2 \cdot 10^{-4}$.

Решение: Так как реакция элементарная, то уравнение реакции отражает её механизм – это реакция второго порядка, т.е. кинетическое уравнение этого процесса будет иметь вид:

$$v = \bar{k}[C][D], \text{ отсюда } \bar{k} = \frac{v}{[C][D]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-4}}{0,04 \cdot 0,05} = 0,16.$$

Задача 3. Для реакции в газовой фазе



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 А	0,20	0,40	0,50	0,60	1,20	0,20
Вещество В	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 – $v = k[A]$; $v = k[B]$;
- 2) второго порядка – $v = k[A][B]$; $v = k[A]^2$; $v = k[B]^2$;
- 3) третьего порядка – $v = k[A]^2[B]$; $v = k[A][B]^2$.

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 $v = k[A]$:

$$1) \text{ для первой пробы } k_1 = \frac{v_1}{[A]_1} = \frac{0,32}{0,20} = 1,6;$$

$$2) \text{ для второй пробы } k_2 = \frac{v_2}{[A]_2} = \frac{0,64}{0,40} = 1,6;$$

$$3) \text{ для третьей пробы } k_3 = \frac{v_3}{[A]_3} = \frac{0,32}{0,50} = 0,64.$$

Так как значение константы скорости не одинаковы для исследованных проб, то кинетическое уравнение первого порядка вида $v = k[A]$ не соответствует механизму данной реакции.

Тестирование уравнения первого порядка вида $v = k[B]$:

$$1) \text{ для первой пробы } k_1 = \frac{v_1}{[B]_1} = \frac{0,32}{0,20} = 1,6;$$

$$2) \text{ для второй пробы } k_2 = \frac{v_2}{[B]_2} = \frac{0,64}{0,40} = 1,6;$$

$$3) \text{ для третьей пробы } k_3 = \frac{v_3}{[B]_3} = \frac{0,32}{0,20} = 1,6;$$

$$4) \text{ для четвертой пробы } k_4 = \frac{v_4}{[B]_4} = \frac{1,28}{0,80} = 1,6;$$

$$5) \text{ для пятой пробы } k_5 = \frac{v_5}{[B]_5} = \frac{1,28}{0,80} = 1,6;$$

$$6) \text{ для шестой пробы } k_6 = \frac{v_6}{[B]_6} = \frac{1,60}{1,00} = 1,6.$$

Итак, кинетическое уравнение данной реакции: $v = k[B]$; 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:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{2k[B]}{k[B]} = 2.$$

Задача 4 На сколько надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз ($\gamma = 2,3$)?

Решение

Расчет проведём по формуле Вант-Гоффа:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \text{ где } \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 50; \gamma = 2,3; \text{ отсюда } 50 = 2,3^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Прологарифмируем обе части полученного равенства:

$$\frac{t_2 - t_1}{10} \lg 2,3 = \lg 50$$

и после его решения получим $\Delta t \approx 47$ °С.

Ответ: Чтобы скорость реакции возросла в 50 раз надо повысить температуру на 47 °С.

Задача 5. При 393 К реакция заканчивается за 10 минут. За сколько минут эта реакция закончится при 363 К ($\gamma = 3,0$)?

Решение

Как известно, что между скоростью химической реакции и её продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

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:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

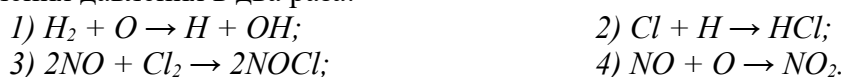
откуда

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 10 \cdot 3^{\frac{393 - 363}{10}} = 270 \text{ МИН.}$$

Ответ: при температуре 363 К эта реакция заканчивается за 270 минут

Базовый уровень

Задача 1 Определите изменение скорости прямых элементарных газовых реакций при увеличении давления в два раза:



Для каждой реакции определите порядок и молекулярность и напишите кинетическое уравнение.

Задача 2 Результаты изучения скорости реакции между веществами *A* и *B* представлены в таблице 5.3.

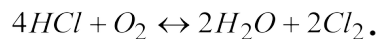
Таблица 5.3 Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов

Концентрация, моль/дм ³				
Вещество <i>A</i>	0,10	0,20	0,20	0,10
Вещество <i>B</i>	0,10	0,10	0,20	0,05
Скорость реакции, моль/(дм ³ ·мин)	0,004	0,016	0,016	0,004

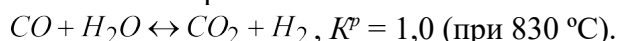
Каков порядок и молекулярность реакции? Вычислите константу скорости.

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:

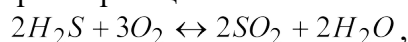


Задача 5. Для равновесной газообразной системы



Определите концентрации всех веществ в момент равновесия, если начальная концентрация $C_0(CO) = 2$ моль/дм³ и $C_0(H_2O) = 3$ моль/дм³.

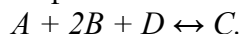
Задача 6 Как изменится скорость реакции



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:



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 °С константа скорости реакции в газовой фазе

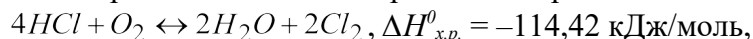


имеет следующие значения:

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



если: 1) повысить концентрацию O_2 ; 2) увеличить концентрацию H_2O ; 3) понизить давление; 4) повысить температуру на 50°C (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 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

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 $m(X)$ (В Г), СОДЕРЖАЩАЯСЯ В 100 Г РАСТВОРА:

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

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

$$C_m(X), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} = \frac{n(X)}{m_{p-ля}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)m_{p-ля}} \cdot 1000 \quad (6.2)$$

МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ – КОЛИЧЕСТВО МОЛЬ ВЕЩЕСТВА $n(X)$, СОДЕРЖАЩЕЕСЯ В ОДНОМ ДМ³ (ИЛИ В 1000 СМ³) РАСТВОРИТЕЛЯ:

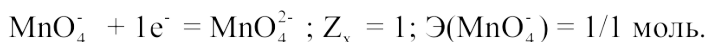
$$C_M(X), \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3} = \frac{n(X)}{V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 = \frac{m(X)}{M(X)V_{\text{р-ля}}} \cdot 1000 \quad (6.3)$$

МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КОЛИЧЕСТВА ЭКВИВАЛЕНТА (НОРМАЛЬНОСТЬ ИЛИ ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ) – КОЛИЧЕСТВО МОЛЬ ЭКВИВАЛЕНТА ВЕЩЕСТВА X, СОДЕРЖАЩЕЕСЯ В ОДНОМ ДМ³ (ИЛИ В 1000 СМ³) РАСТВОРИТЕЛЯ:

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

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

Примечание. Число Z_x называют *эквивалентным числом* или *числом эквивалентности* – $Z_x \succ 1$. Значение Z_x определяют по химической реакции, в которой участвует данное вещество. Так, в частности, для 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:

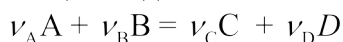


Следовательно, в этих реакциях эквивалент окислителя MnO_4^- соответственно равен 1/5, 1/3 и 1 моль.

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

Определение эквивалентных чисел неодинаково для обменных и ОВ-реакций.

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



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

МОЛЯНАЯ 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 X – масса вещества $m(X)$ (в г), содержащаяся в одном см³ раствора:

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

ТИТР РАСТВОРА ВЕЩЕСТВА B ПО ОПРЕДЕЛЯЕМОМУ ВЕЩЕСТВУ X – МАССА ВЕЩЕСТВА $m(X)$ (В Г), СООТВЕТСТВУЮЩАЯ ОДНОМУ CM^3 СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ВЕЩЕСТВА B :

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

ВЕСЬМА ВАЖНЫМ ПАРАМЕТРОМ РАСТВОРОВ ЯВЛЯЕТСЯ ИХ ПЛОТНОСТЬ – ОТНОШЕНИЕ МАССЫ РАСТВОРА (В КГ) К ОБЪЁМУ ЭТОГО РАСТВОРА:

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

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

Для проведения расчетов полезно знать формулу (9), связывающую количество моль эквивалента вещества X с различными видами концентраций его растворов.

$$\begin{aligned} n\left(\frac{1}{z_x} X\right), \text{моль} &= \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \frac{T(X)V(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \frac{T(B/X)V(B)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \\ &= \frac{C\left(\frac{1}{z_x} X\right)V(X)}{1000} = \frac{\omega(X), \% \rho_{\text{р-ра}} V(X)}{100 M\left(\frac{1}{z_x} X\right)}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

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

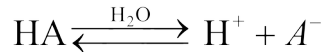
Электролитами называются вещества, которые при растворении в воде подвергаются протолизу (диссоциируют или распадаются) на ионы и проводят электрический ток. Неорганические кислоты, основания и соли являются электролитами.

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:

$$\alpha = \frac{N}{N_o} \cdot 100\%. \quad (6.10)$$

Условно считают электролиты, подвергшиеся протолизу на 3% и менее (т.е. $\alpha \leq 3\%$) – слабыми, а на 30% и более ($\alpha \geq 30\%$) – сильными.

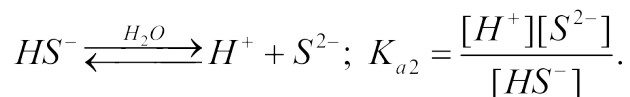
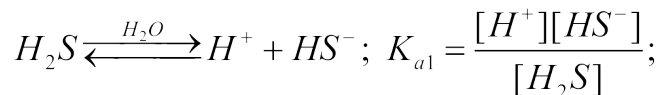
В растворе слабого электролита устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их распада – ионами. Например, в растворе слабой одноосновной кислоты:



Константа такого равновесия выражается через равновесные концентрации соответствующих частиц в растворе и называется *константой протолиза или константой диссоциации* $K_a(HA)$:

$$K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (6.11)$$

Многоосновные кислоты распадаются ступенчато, каждая ступень из которых характеризуется своей константой. Например:



Согласно закону разбавления Оствальда, K_a и α связаны уравнением:

$$K_a(HA) = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (6.12)$$

где C – молярная концентрация электролита, моль/дм³.

При $\alpha \ll 1$ уравнение упрощается:

$$K_a(HA) = \alpha^2 \cdot C. \quad (6.13)$$

Для расчетов, связанных с протолизом кислот, часто используют не K_a , а показатель константы протолиза (диссоциации) pK_a , который равен:

$$pK_a = -\lg K_a. \quad (6.14)$$

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 ($\Delta t_{\text{кип.}}$) или понижение температуры кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр.}}$) разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально числу частиц растворённого вещества и не зависит от его природы:

$$\Delta t_{\text{кр.}} = K C_m, \quad (6.15)$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E C_m, \quad (6.16)$$

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/дм³.

Если m (г) неэлектролита, имеющего молярную массу M , растворены в $m_{\text{р-ля}}$ (г) растворителя, то:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \cdot \frac{1000}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ градус} \quad (6.17)$$

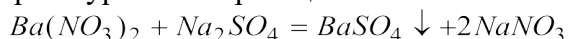
$$\Delta t_{\text{кип}} = E_{\text{кип}} \cdot \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \cdot \frac{1000}{m_{\text{р-ля}}}, \text{ градус} \quad (6.18)$$

Формулы позволяют определить температуры замерзания и кипения растворов неэлектролитов по их концентрации, а также находить молярную массу растворённого вещества по понижению температуры кипения или замерзания растворов.

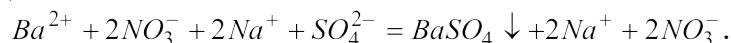
Вопросы и задания

Пример 1. Написать молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия растворов нитрата бария и сульфата натрия.

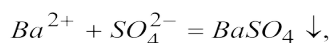
1 Составляем молекулярное уравнение реакции:



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.



3 Выписываем ионное уравнение реакции в окончательном виде (сокращенное ионное уравнение):



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/дм³.

Решение. 1 В растворе нитрата рубидия:

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Rb^+} z_{Rb^+}^2 + C_{NO_3^-} z_{NO_3^-}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1.$$

2 Для раствора $CuCl_2$:

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Cu^{2+}} z_{Cu^{2+}}^2 + C_{Cl^-} z_{Cl^-}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,3.$$

3 Ионы Na^+ и PO_4^{3-} создают ионную силу:

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{Na^+} z_{Na^+}^2 + C_{PO_4^{3-}} z_{PO_4^{3-}}^2 \right) = \frac{1}{2} (0,3 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-3)^2) = 0,6.$$

Пример 3. Сколько см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей $\omega_1(NaOH) = 30\%$ ($\rho_1 \approx 1,300$ г/см³) надо добавить к 300 см³ воды ($\rho(H_2O) \approx 1,00$ г/см³), чтобы получить раствор с массовой долей $\omega_x(NaOH) = 10\%$?

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 $\omega_1(NaOH) = 30\%$ содержит 30 г NaOH

m_1 , г раствора с $\omega_1(NaOH) = 30\%$ содержит m г NaOH

Первое уравнение: $m(NaOH) = \frac{30}{100} \cdot m_1$, $m = 0,3 \cdot m_1$, г.

Рассчитаем массу раствора с массовой долей $\omega_x(NaOH) = 10\%$:

100 г раствора с $\omega_x(NaOH) = 10\%$ содержит 10 г NaOH

$(300 + m_1)$, г раствора с $\omega(NaOH) = 10\%$ 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 $\omega_1(NaOH) = 30\%$:

$$(300 + m_1) \cdot 10 = 100 \cdot 0,3m_1; \quad m_1 = \frac{3000}{20} = 150 \text{ г.}$$

Теперь вычислим объем, который будут занимать 150 г раствора с $\omega_1(NaOH) = 30\%$, используя формулу (8):

$$V_{p-pa}, \text{ см}^3 = \frac{m_1}{\rho_1} = \frac{150}{1,30} = 115,39.$$

Ответ: К 300 см³ воды надо добавить 115,39 см³ (150 г) раствора с $\omega_1(NaOH) = 30\%$, чтобы получить раствор с массовой долей $\omega_x(NaOH) = 10\%$.

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 $m_1 = \rho_1 V_1$, m – масса раствора с $\omega_1(NaOH) = 30\%$;

$300 + m_1 = m_2 = \rho_2 V_2$, г.

В итоге:

$$\omega_1(NaOH) \cdot m_1 = \omega_x(NaOH) \cdot (300 + m_1); \quad m_1 = 150 \text{ г}; \quad V_1 = 115,39 \text{ см}^3.$$

Вариант 3. Применим правило «креста», учитывая, что концентрация NaOH в чистой воде равна нулю:

$$30 \% \rightarrow m_1, \text{ г}$$

$$10, \%$$

$$0, \% \rightarrow m_2, \text{ г.}$$

Вычислим массу раствора (m_1 , г) с $\omega_1(\text{NaOH}) = 30\%$ и массу воды (m_2 , г), которые надо смешать, чтобы получить раствор с $\omega_x(\text{NaOH}) = 10\%$:

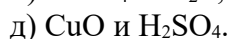
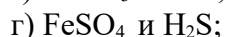
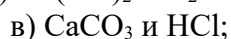
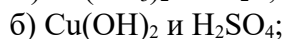
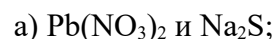
$$m_1 = 10 - 0 = 10 \text{ г}; m_2 = 30 - 10 = 20 \text{ г.}$$

Итак, чтобы получить раствор с $\omega_x(\text{NaOH}) = 10\%$, надо к 20 г (20 см³) воды добавить 10 г раствора с $\omega_1(\text{NaOH}) = 30\%$, а к 300 г воды надо добавить:

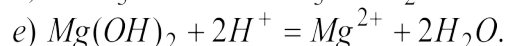
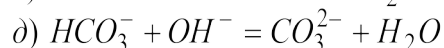
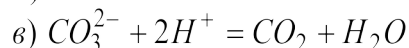
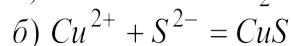
$$m'_1 = \frac{m_1}{m_2} \cdot 300 = \frac{10}{20} \cdot 300 = 150 \text{ г}; V_1, \text{ см}^3 = 115,39.$$

Базовый уровень

Задача 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия следующих веществ:



Задача 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими краткими ионными уравнениями:



Задача 3. Рассчитайте активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в растворе сульфата калия с молярной концентрацией $C(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/дм³.

Задача 4. Рассчитайте средний коэффициент активности для водного раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $C(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ и сравните его с экспериментально найденной величиной 0,764.

Задача 5. Вычислите произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, если в 100 см³ 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/дм³ и г/дм³.

Задача 7. Вычислить растворимость CaF_2 (в моль/дм³) в воде и в растворе CaCl_2 с концентрацией $C(\text{CaCl}_2) = 0,05$ моль/дм³ ($\text{IP}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$). Во сколько раз растворимость во втором случае меньше, чем в первом? Расчеты провести с учетом и без учета ионной силы раствора.

Задача 8. Сколько см³ раствора ($V_1(\text{H}_3\text{PO}_4)$) фосфорной кислоты ($C_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,010$ моль/дм³) надо добавить к 250 см³ раствора фосфорной кислоты ($C_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,510$ моль/дм³), чтобы получить раствор с $\omega_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 11,19\%$ и $\rho_3 = 1,060$ г/см³?

Задача 9. Какую массу кристаллогидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 200 см³ его водного раствора с массовой долей $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\%$ ($\rho = 1,102$ г/см³)?

Рассчитать для полученного раствора: титр, молярную, молярную эквивалента и молярную 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 $c(\text{KOH}) = 0,8 \text{ моль/дм}^3$ и 700 см^3 с $c(\text{KOH}) = 1,2 \text{ моль/дм}^3$? Каков титр KOH по HCl?

Повышенный уровень

Задача 1. Сколько см^3 воды ($\rho(\text{H}_2\text{O}) \approx 1 \text{ г/см}^3$) следует добавить к 1 дм^3 раствора хлороводородной кислоты с $c(\text{HCl}) = 1,5 \text{ моль/дм}^3$, чтобы получить раствор с молярной концентрацией равной точно $1,0 \text{ моль/дм}^3$?

Задача 2. В каком объёме насыщенного раствора Ag_3PO_4 содержится один грамм этой соли ($\text{PP}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-20}$)?

Задача 3. В 10 дм^3 насыщенного раствора CaCO_3 содержится $0,0278 \text{ г}$ ионов кальция. Вычислить произведение растворимости карбоната кальция.

Задача 4. Образуется ли осадок AgBr ($\text{PP} = 6,0 \cdot 10^{-13}$), если слить равные объёмы растворов AgNO_3 и KBr с концентрациями $c(\text{AgNO}_3) = c(\text{KBr}) = 0,001 \text{ моль/дм}^3$?

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

Индекс	Формулировка:
ОК-7	способностью к самоорганизации и самообразованию
ОПК-4	пониманием сущности и значения информации в развитии современного общества, способностью получать и обрабатывать информацию из различных источников, готовностью интерпретировать, структурировать и оформлять информацию в доступном для других виде
ПК-5	способностью принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

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 – гидроксилламин; F^- – фторо; Cl^- – хлоро; Br^- – бром; I^- – йодо.

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

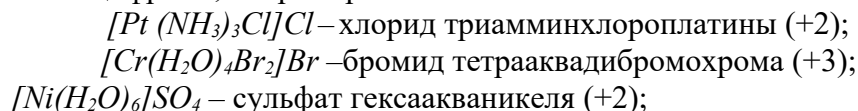
Ионы K^+ – внешняя координационная сфера (противоион); $[PtCl_6]^{2-}$ – внутренняя координационная сфера. Её заряд (точнее, степень окисления x) определяется алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов: $x([PtCl_6]^{2-}) = +4 + (-1) \cdot 6 = -2$.

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:

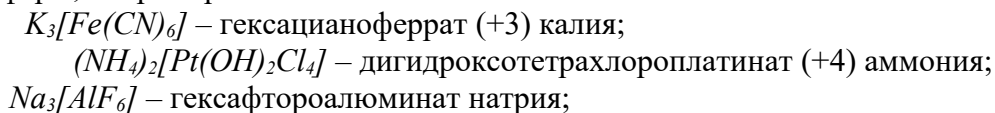
- 1) катионные – $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl \xrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Cl^-$;
 $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \xrightarrow{H_2O} [Cr(H_2O)_4Br_2]^+ + Br^-$;
 $[Ni(H_2O)_6]SO_4 \xrightarrow{H_2O} [Ni(H_2O)_6]^{2+} SO_4^{2-}$;
- 2) анионные – $K_3[Fe(CN)_6] \xrightarrow{H_2O} 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$;
 $(NH_4)_2[Pt(OH)_2Cl_4] \xrightarrow{H_2O} 2NH_4^+ + [Pt(OH)_2Cl_4]^{2-}$;
 $Na_3[AlF_6] \xrightarrow{H_2O} 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$;
- 3) нейтральные (неэлектролиты) – $[Cr(H_2O)_4PO_4] \xrightarrow{H_2O} \times$;
 $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3] \xrightarrow{H_2O} \times$;
 $[Pd(NH_2OH)_2Cl_2] \xrightarrow{H_2O} \times$.

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

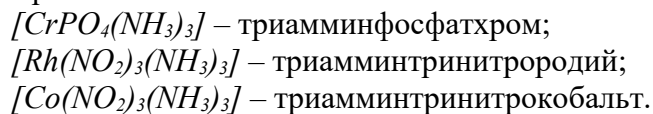
Алгоритмы названий комплексных соединений: 1) катионные комплексы – сначала называют внешнюю сферу, а затем в родительном падеже приводят названия лигандов внутренней сферы и русское название комплексообразователя с указанием его степени окисления арабскими цифрами, например:



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



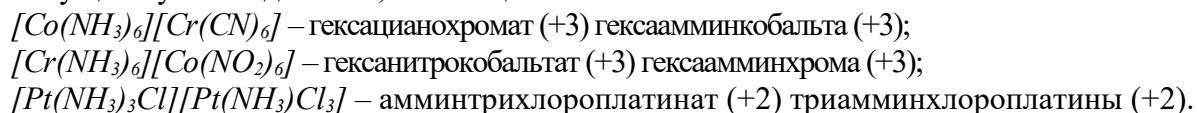
3) в нейтральных комплексах вначале называют лиганды (с учетом алфавита), затем следует русское название комплексообразователя без указания его степени окисления (последняя однозначно может быть определена с учетом электронейтральности комплекса), например:



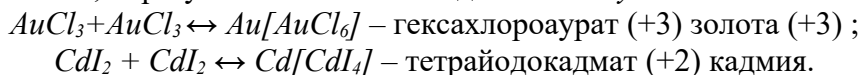
Связь между внешней и внутренней сферой имеет ионный характер, связь во внутренней сфере – координационный (донорно - акцепторный, семиполярный).

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

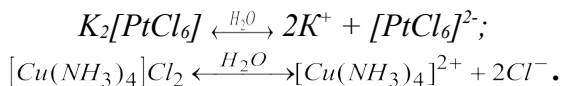
Существуют соединения, состоящие из комплексных катионов и анионов:



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



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

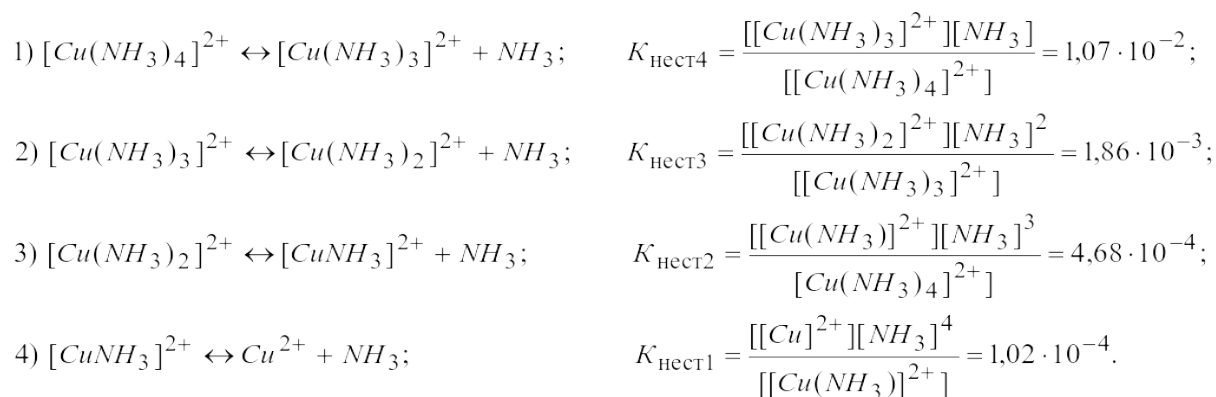


Степень первичного протолиза для разбавленных растворов комплексных соединений обычно 100 % или близка к этой величине.

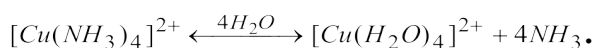
Вторичному протолизу подвергаются комплексные ионы. При этом их степень протолиза весьма мала. Распад протекает по типу слабых электролитов. Тип протолиза – ступенчатый, который описывается уравнением закона действия масс.

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

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:



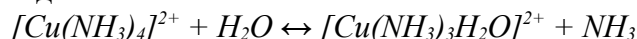
Суммарное уравнение протолиза внутренней координационной сферы выражается общим уравнением:



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

$$K_{\text{нест}}([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = K_{\text{нест}1} \cdot K_{\text{нест}2} \cdot K_{\text{нест}3} \cdot K_{\text{нест}4} = \\ = \frac{[Cu(H_2O)_4]^{2+} \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,51 \cdot 10^{-13}.$$

Примечание. Ступенчатый протолит 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:

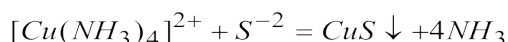
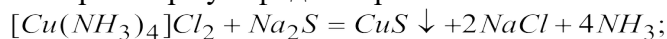


В итоге процесс должен завершиться образованием тетрааквакомплекса $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

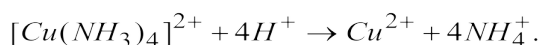
Чем больше величина константы нестойкости (или меньше константа устойчивости), тем менее устойчиво данное комплексное соединение.

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

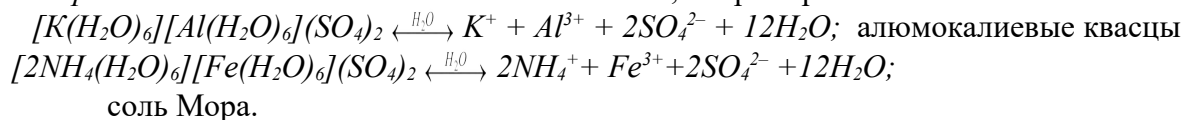
Например, ионы меди в комплексном соединении $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ можно обнаружить, прибавив к раствору этой соли раствор сульфида натрия:



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



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



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:

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

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 ($[CoF_6]^{3-}$ – $\mu_{экс.} \approx 4,8$; 4 неспаренных электрона; $[MnCl_4]^{2-}$ – $\mu_{экс.} \approx 5,95$; 6 неспаренных электронов).

ТВС убедительно поясняет строение карбониллов металлов с нулевой степенью окисления.

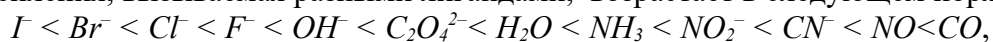
Теория кристаллического поля (ТКП), в отличие от ТВС, учитывает электростатическое влияние лигандов на d -орбитали комплексообразователя, которое неодинаково из-за их разной пространственной ориентации.

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_e - уровень).

В октаэдрическом поле d -орбитали комплексообразователя приобретают два энергетических уровня: 1) с меньшей энергией d_e – 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_e , 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:



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_e , 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_e - 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 ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). 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 (σ^{ce}) идёт на нижних энергетических уровнях, разрыхляющих ($\sigma^{разр}$) – за счет верхних.

Между уровнями σ^{ce} 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 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$ – тип катионный; КО – платина; степень окисления КО: $x(Pt) = +2$ (равен заряду комплексного иона, так как молекулы аммиака нейтральны); $KЧ(Pt) = 4$; название – хлорид диамминплатины (+2).

1.2 $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2] \xrightarrow{H_2O} K^+ + [Co(NO_2)_4(NH_3)_2]^-$ – тип анионный; КО – кобальт; степень окисления КО: $x(K) + x(Co) + 4x(NO_2) + 2x(NH_3) = 0$ или $+1 + x(Co) + 4(-1) + 2(0) = 0$; $x(Co) = +3$; $KЧ(Co) = 6$; название – диамминотетранитрокобальтат (+3 калия).

1.3 $[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{H_2O} \times$ – неэлектролит; КО – платина; степень окисления КО: $x(Pt) + 2x(NH_3) + 2x(Cl) = 0$ или $x(Pt) = -2x(Cl) = -2 \cdot (-1) = +2$; $KЧ(Pt) = 4$; название – диамминдихлороплатины.

1.4 $[Co(NH_3)_6][CoF_6] \xrightarrow{H_2O} [Co(NH_3)_6]^{3+} + [CoF_6]^{3-}$ – 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 $[CoF_6]^{3-}$ – $x_2(Co) + 6x(F) = -3$; $x_2(Co) = -3 + (-) \cdot 6x(F) = -3 + (-) \cdot 6 \cdot (-1) = +3$; $KЧ_1(Co) = KЧ_2(Co) = 6$; 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

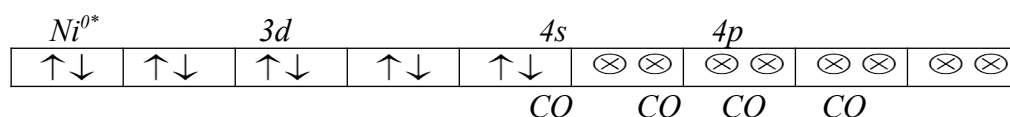
ТВС вполне удовлетворительно объясняет строение комплексных карбонильных соединений, в которых степень окисления комплексообразователя равна нулю. Приведем пример такого объяснения для электронной структуры комплекса тетракарбонила никеля $Ni(CO)_4$.

Схема электронной структуры невозбужденного атома никеля имеет вид:

Ni^0	$3d$			$4s$	$4p$		
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$		

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.

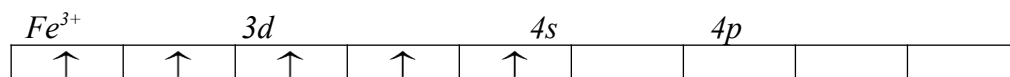


Учитывая, что все четыре $Ni \otimes \otimes CO$ – связи (экспериментальные данные) абсолютно равноценны, вполне логично предположить их sp^3 -гибридизацию, то есть геометрическая конфигурация $Ni(CO)_4$ – тетраэдрическая.

Примера 3 Определить тип гибридизации – внешнеорбитальный или внутриорбитальный, для следующих комплексов: $[FeCl_4]^-$, пять не спаренных электронов; $[PdCl_4]^{2-}$ диамагнитный; $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $\mu = 2,93$, если для них известно число не спаренных электронов или приводится экспериментально определенные значения суммарного магнитного момента (μ).

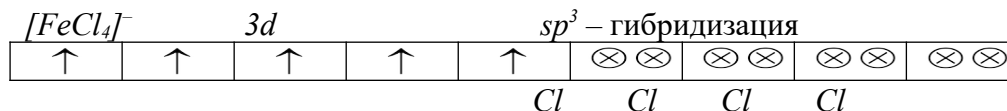
Ответ.

3.1 Пять не спаренных электронов в ионе $[FeCl_4]^-$ отвечают электронной структуре иона железа $Fe^{3+} \dots 3d^5 4s^0 4p^0$ или в графической форме



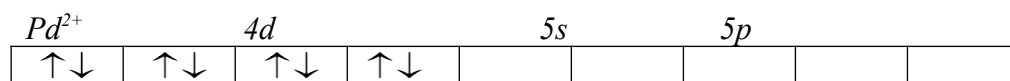
Четыре иона-лиганда Cl^- образуют четыре химические связи по донорно-акцепторному механизму за счет вакантных, одной s - и $3p$ -орбиталей, комплексообразователя Fe^{3+} . Только такое взаимодействие орбиталей железа (+3) и четырех ионов хлора Cl^- может сохранить парамагнитные свойства комплекса $[FeCl_4]^-$.

Итак, графическая формула $[FeCl_4]^-$ будет иметь следующий вид:



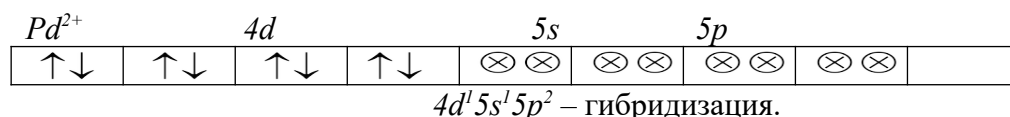
Тип гибридизации – внешне орбитальный; геометрическая форма – тетраэдрическая.

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+} .

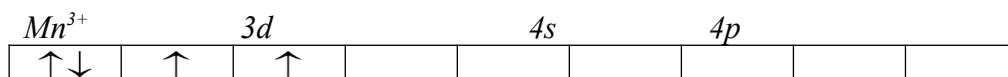
В итоге графическая структура диамагнитного комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ имеет вид:



Тип гибридизации – внутриорбитальный; геометрия $[PdCl_4]^{2-}$ – квадратно-плоскостная.

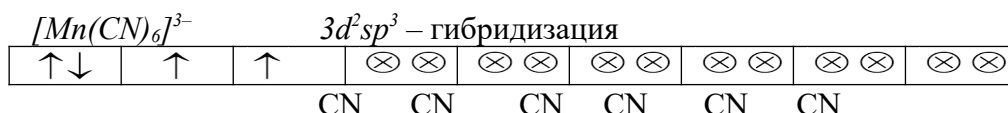
3.3 Величина экспериментально определенного суммарного магнитного момента ($\mu = 2,93$) для комплексного иона $[Mn(CN)_6]^{3-}$ показывает, что ион-комплексообразователь Mn^{3+} содержит два не спаренных электрона.

Два не спаренных электрона отвечают электронной структуре иона $Mn^{3+} \dots 3d^4 4s^0 4p^0$ 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 комплекс $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ ($\mu = 1,73$) и высокоспиновый – $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ($\mu = 3,87$). Изобразить схему распределения электронов по d_e - и d_f - орбиталям иона-комплексобразователя 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 дм³ раствора $K_2[HgI_4]$ с концентрацией $C(K_2[HgI_4]) = 0,001$ моль/дм³, содержащего 0,05 моль избытка KI , прибавили такую массу ионов S^{2-} , которая содержится в 1 дм³ насыщенного раствора CdS . Выпадет ли осадок HgS $K_{нест.}([HgI_4]^{2-}) = 1,5 \cdot 10^{-31}$; $PP(CdS) = 7,9 \cdot 10^{-27}$; $PP(HgS) = 1,6 \cdot 10^{-52}$.

Задача 5 Ионизационная изомерия комплексных соединений заключается в различном распределении ионов между внутренней и внешней сферами, что сказывается на разном протекании протолиза. Комплекс состава $CoSO_4 \cdot Br(NH_3)_5$ 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: $[BF_4]^-$, $[PtF_6]^{2-}$, $[H_3O]^+$, $[Cu(CN)_4]^{2+}$? Определите в них степень окисления комплексобразователя 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/дм³) ионов кадмия в растворе с концентрацией $C(K_2[CdI_4]) = 0,1$ моль/дм³, содержащем йодид калия с $C(KI) 0,1$ моль/дм³ ($K^{нест}([CdI_4]^{2-}) = 7,94 \cdot 10^{-7}$).

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) $[MnCl_4]^{2-}$, $\mu = 5,95$; 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/дм³ и $C(NH_3) = 0,5$ моль/дм³. Общая константа нестойкости комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$ равна $6 \cdot 10^{-8}$.

1 Написать формулы соединений: 1) триамминфосфатохрома (+3); 2) триамминтрийодородия (+3); 3) диаминтетрахлороплатины (+4); 4) триамминринитрододия (+3); 5) дигидроксиламиндихлоропалладия (+2); 6) амминтрихлороплатинат (+2) триамминхлороплатины (+2); 7) гексацианокобальтат (+3) гексамминкобальта(+3); 8) гексафторохромат (+3) гексаквахрома(+3); 9) тетрахлороплатинат (+2) тетраамминдигидроксиоплатины (+4); 10) гексацианохромат (+3) гексамминкобальта(+3); 11) гексанитро-кобальтат (+3) гексамминхрома(+3).

Задача 3 Выпадет ли осадок карбоната кадмия ($PP(CdCO_3) = 2,5 \cdot 10^{-14}$), если к раствору с концентрацией $C(Cd(NH_3)_4SO_4) = 0,01$ моль/дм³ добавить равный объем раствора соды с концентрацией $C(Na_2CO_3) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³? 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 карбониллов 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; $\lambda_{\max} = 472$ нм.

Задача 10 Изобразить схему распределения электронов по d_{ϵ} - и d_{γ} -орбиталям комплексообразователя в комплексных ионах $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ($\mu_{\text{эксп}} = 4,8$) 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

Индекс	Формулировка:
ОК-7	способностью к самоорганизации и самообразованию
ОПК-4	пониманием сущности и значения информации в развитии современного общества, способностью получать и обрабатывать информацию из различных источников, готовностью интерпретировать, структурировать и оформлять информацию в доступном для других виде
ПК-5	способностью принимать участие в работах по расчету и проектированию деталей и узлов машиностроительных конструкций в соответствии с техническими заданиями и использованием стандартных средств автоматизации проектирования

Актуальность темы. Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике.

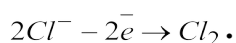
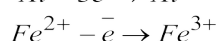
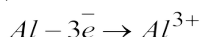
Теоретическая часть

Теория окислительно-восстановительных реакций

Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов, называются окислительно-восстановительными.

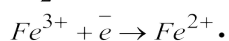
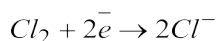
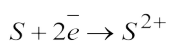
В простых веществах степени окисления атомов равны нулю. Для сложной молекулы сумма степеней окисления входящих в ее состав атомов также должна быть равна нулю; для иона – его заряду.

Окислением называется процесс отдачи атомом молекулой или ионом электронов:



В процессе окисления происходит повышение степени окисления.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, ионом или молекулой:



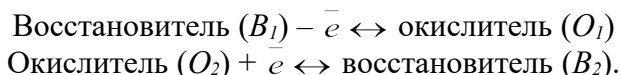
При восстановлении степень окисления понижается.

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:



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 (O) или восстановителя (B) называется такое количество их моль, которое присоединяет или отдает один моль электронов, что отражается следующими формулами:

$$\mathcal{E}(O), \text{ моль} = \frac{1}{z_e} \text{ или } \mathcal{E}(B), \text{ моль} = \frac{1}{z_e},$$

где z_e – число электронов, которое принимает окислитель O или отдает восстановитель B .

Мольная (или молярная) масса эквивалента окислителя O и восстановителя B выражается в г/моль и определяется из соотношений следующего вида:

$$1) \text{ для окислителя} - M\left(\frac{1}{z_e} O\right), \text{ г/моль}; \quad 2) \text{ для восстановителя} - M\left(\frac{1}{z_e} B\right), \text{ г/моль}.$$

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 O всегда имеет больший (по алгебраической величине) стандартный потенциал, чем восстановитель B .

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: $\varphi^0(Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ / 2Cr^{+3} + 7H_2O) = 1,33 \text{ В}$; $\varphi^0(NO_3^- + 2H^+ / NO_2^- + H_2O) = 0,78 \text{ В}$.

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 O и восстановителя B соответственно, В; Z_{Σ} – суммарное количество электронов, принимающих участие в данной ОВР.

Константа равновесия ОВР связана с потенциалом Гиббса (Дж/моль·К):

$$\Delta G^0 = -2,303RT \lg K^p$$

Энергия Гиббса, в свою очередь, связана с ЭДС ($\Delta\varphi^0$) постоянной Фарадея (F) и числом электронов, участвующих в ОВР:

$$\Delta G^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = -n\Delta\varphi^0 F,$$

$\Delta\varphi^0 = \varphi^0(O) - \varphi^0(B)$ – ЭДС окислительно-восстановительной реакции при стандартных условиях, В.

Для стандартных условий: $T = 298,15 \text{ К} \approx 298,2 \text{ К}$; $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; $F = 96450 \approx 96500 \text{ к/моль}\cdot\text{эquiv}$, получим формулу удобную для расчетов:

$$\lg K_{298}^p = \frac{F}{2,303RT} = \frac{96500}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,2} n\Delta\varphi^0 = 16,90 n\Delta\varphi^0.$$

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:

$$\varphi, \text{ В} = \varphi_{O/B}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[O]}{[B]},$$

где $\varphi_{O/B}^0$ – стандартный потенциал реагента (окислителя или восстановителя), В; $[O]$ и $[B]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм реагента, моль/дм³; 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 рН раствора, в котором протекает ОВР. Например, при рН < 7 значение стандартного потенциала для системы:

$$\varphi^0(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) = 1,51 \text{ В};$$

$$\text{при рН} = 7 - \varphi^0(\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} / \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-) = 0,6 \text{ В};$$

$$\text{рН} > 7 - \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,564 \text{ В}.$$

Важнейшие восстановители: атомы металлов, водород, углерод, CO , H_2S , H_2SO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HI , HBr , HCl , FeSO_4 , CrCl_3 , MnSO_4 , NH_3 .

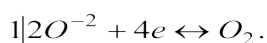
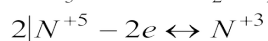
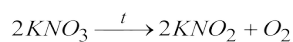
Важнейшие окислители: галогены, хлораты, кислород, озон (O_3), KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2MnO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 , PbO_2 .

Типы окислительно-восстановительных реакций

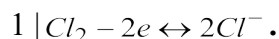
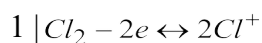
Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

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:

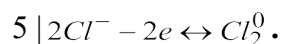
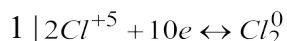
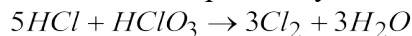


Реакции диспропорционирования – ОВР, в ходе которых один из элементов, содержащейся в одной молекуле, одновременно и повышает, и понижает степень окисления:



К диспропорционированию способны почти все частицы, имеющие промежуточную степень окисления.

Наиболее распространены 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:



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 $(-)^{1/2}$.

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, тем выше поднимается степень окисления восстановителя.

Аналогично, чем более сильный восстановитель реагирует с окислителем, тем сильнее понижается степень окисления окислителя.

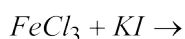
3) определяют, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде (кислой, щелочной и нейтральной). Например, Fe^{3+} в кислой среде существует в виде соли $Fe (+3)$, а в щелочной среде – в виде малорастворимого осадка $Fe(OH)_3$.

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:

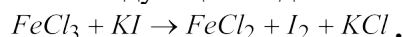


Указать окислитель и восстановитель; определить их эквиваленты и эквивалентные массы; вычислить потенциал Гиббса и константу равновесия реакции и сделать вывод о глубине её протекания.

Решение: 1) значения стандартных потенциалов реагентов (справочные данные): $\varphi^0(Fe^{+3}/Fe^{+2}) = 0,76 \text{ В}$; $\varphi^0(I_2/2I^-) = 0,54 \text{ В}$;

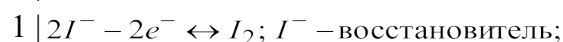
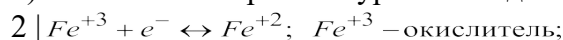
2) так как $\varphi^0(Fe^{+3}/Fe^{+2}) > \varphi^0(I_2/2I^-)$, то Fe^{+3} – окислитель, восстанавливается до Fe^{+2} ; I^- – восстановитель, окисляется до I_2 ;

3) схема данной ОВР будет иметь следующий вид:



Примечание. Схема ОВР только показывает характер исходных и конечных веществ.

4) запишем электронные уравнения для полуреакций

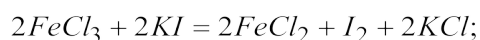


$$\mathcal{E}\left(\frac{1}{1} Fe^{+3}\right) = 1 \text{ моль}; \text{ мольная масса эквивалента } - M\left(\frac{1}{1} Fe^{+3}\right) = 56 \frac{\Gamma}{\text{моль}};$$

$$\mathcal{E}\left(\frac{2}{2} I^-\right) = 1 \text{ моль}; \text{ мольная масса эквивалента } - M\left(\frac{1}{1} I^-\right) = 127 \frac{\Gamma}{\text{моль}}; \quad 5)$$

$2Fe^{+3} + 2I^- = 2Fe^{+2} + I_2$ – краткое ионное уравнение ОВР (для него выполняется закон сохранения массы веществ и условие электронейтральности);

б) и, окончательно – полное уравнение ОВР (для него выполняется закон сохранения массы веществ):



7) вычислим изобарно-термический потенциал Гиббса по формуле $\Delta G^0 = -n\Delta\varphi^0 F$, Дж/моль и константу равновесия реакции по (10.1.86)

а) $\Delta G^0 = -1 \cdot 2 \cdot (0,76 - 0,54) \cdot 96500 = -42460 \text{ Дж/моль} = -42,46 \text{ кДж/моль}$;

б) $\lg K_{298}^p = 16,90 n\Delta\varphi^0 = 16,90 \cdot 1 \cdot 2(0,76 - 0,54) = 7,436$; $K_{298}^p = 10^{7,436} \approx 2,73 \cdot 10^7$.

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 (рН = 7) и щелочной среде (рН > 7) используют: 1) OH^- – ионы, число которых обычно удваивают; 2) молекулы воды в кислой (рН < 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. (рН < 7). Определить коэффициенты методом полуреакций в следующей реакции:



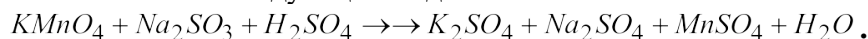
Указать окислитель и восстановитель; определить их эквиваленты и эквивалентные массы; вычислить потенциал Гиббса и константу равновесия реакции и сделать вывод о глубине её протекания.

$$1) \varphi^0(MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O) = 1,51 \text{ В};$$

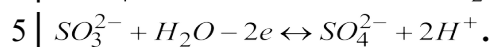
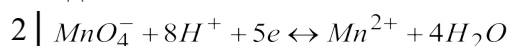
$$\varphi^0(SO_4^{2-} + 2H^+ / SO_3^{2-} + H_2O) = 0,22 \text{ В};$$

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:



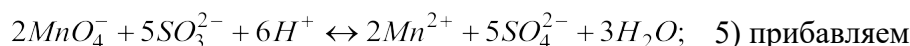
3) электронно-ионно-молекулярные уравнения полуреакций, с учетом кислой среды, будут иметь вид:



Мольные массы эквивалентов окислителя и восстановителя соответственно:

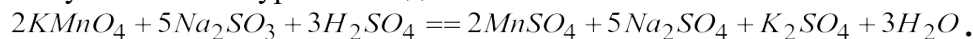
$$M\left(\frac{1}{5}MnO_4^-\right) = \frac{1}{5} \cdot 119 = 23,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}; \quad M\left(\frac{1}{2}SO_3^{2-}\right) = \frac{1}{2} \cdot 80 = 40,0 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

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:



5) прибавляем соответствующие

противоионы и получаем полное уравнение данной ОВР:



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.

б) расчет потенциала Гиббса и константы равновесия реакции:

$$а) \Delta G^0 = -5 \cdot 2 \cdot (1,51 - 0,22) \cdot 96500 \cdot 10^{-3} = -1244,85 \text{ кДж/моль};$$

$$б) \lg K_{298}^p = \frac{\Delta G^0}{-2,3RT} = \frac{-1244,85}{-2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,2} \approx 218,31; \quad K_{298}^p = 10^{218,31} \approx 2,0 \cdot 10^{218}.$$

Вывод: глубина протекания прямой реакции очень велика, что обусловлено значительным различием величин стандартных электродных потенциалов реагентов – реакция практически необратима.

Пример 3. (среда нейтральная – рН = 7). Составить уравнение окисления сульфита натрия перманганатом калия в нейтральной среде. Коэффициенты подобрать методом полуреакций.



Определить глубину протекания прямой реакции.

3.1 Определим направленность этой реакции, т.е. определим окислитель и восстановитель:

$$\varphi^0(MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-) = 0,6 \text{ В};$$

$$\varphi^0(SO_4^{2-} + H_2O / SO_3^{2-} + 2OH^-) = -0,93 \text{ В}.$$

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



Пока нельзя точно определить какой ещё будет продукт в данной реакции.

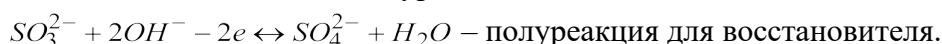
3.3 Составим полуреакции для: 1) окислителя и 2) восстановителя.

1) $MnO_4^- \leftrightarrow MnO_2$ – схема полуреакции.

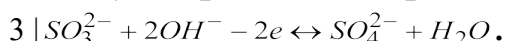
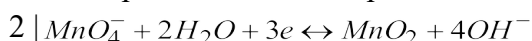
Уравнивание кислорода ведем с помощью удвоенного числа гидроксид - ионов, а водорода – молекул воды:



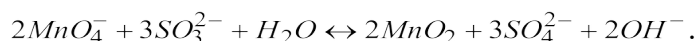
2) $SO_3^{2-} \leftrightarrow SO_4^{2-}$ – схема полуреакции для восстановителя;



3.4 Теперь составим электронно-ионно-молекулярные уравнения:

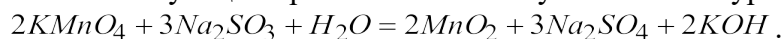


3.5 Проводим аналогичные операции (см. пример 1) и получаем ионно-молекулярное уравнение ОВР:



Ионно-молекулярное уравнение ОВР удовлетворяет материальному балансу и условию электронейтральности.

3.6 Прибавляем соответствующие противоионы и получаем полное уравнение ОВР:



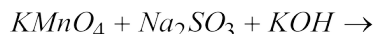
3.7 Выполнение материального баланса для полного уравнения ОВР проверяем подсчетом атомов кислорода в левой и правой частях уравнения: слева 17 O = справа 17 O.

Как видно из этого примера, метод электронно-ионно-молекулярного баланса позволяет также определить и некоторые, заранее неизвестные, продукты окислительно-восстановительной реакции.

$$\lg K_{298}^p = 16,9 \cdot n \Delta \varphi^0 = 16,9 \cdot 6 \cdot (0,60 - (-0,93)) \approx 155; \quad K_{298}^p \approx 10^{155}.$$

Вывод: реакция практически необратима.

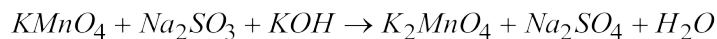
Пример 4. (рН > 7). По приведенной схеме ОВР, используя метод электронно-ионного баланса составить полное уравнение ОВР:



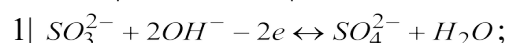
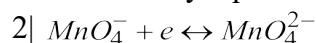
Рассчитать ЭДС данной системы при стандартных условиях и при следующих равновесных концентрациях реагентов: $[MnO_4^-] = 0,01$; $[Mn^{2+}] = 0,05$; $[SO_3^{2-}] = 0,01$; $[SO_4^{2-}] = 0,05$ и при рН = 4.1 стандартные потенциалы окислителя и восстановителя

$\varphi^0(MnO_4^- / MnO_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$; $\varphi^0(SO_4^{2-} + H_2O / (SO_3^{2-} + 2OH^-)) = -0,93 \text{ В}$; MnO_4^- – окислитель, восстанавливается до MnO_4^{2-} ; SO_3^{2-} – восстановитель, окисляется до SO_4^{2-} .

4.2 схема данной ОВР:



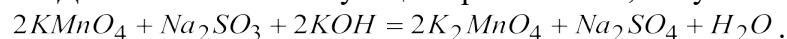
4.3 Электронно-ионно-молекулярные полуреакции



4.3 Умножаем обе полуреакции на соответствующие коэффициенты, суммируем их левые и правые части и получаем ионно-молекулярное уравнение:



4.4 Добавляя соответствующие противоионы, получаем полное уравнение реакции:



4.5 Проводим тест по кислороду: $13O$ (слева) = $13O$ (справа) – условие материального баланса выполняется.

4.6 Расчёт ЭДС системы при стандартных условиях:

$$\mathcal{E}^0 = \Delta\varphi^0 = \varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) - \varphi^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,56 - (-0,93) = 1,49 \text{ В.}$$

4.7 Оценку ЭДС при равновесных концентрациях реагентов ведём с использованием уравнения Нернста (10.1.10):

а) вычисление равновесного потенциала перманганат-манганатного электрода:

$$\varphi(\text{Mn}) = \varphi^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{MnO}_4^{2-}]} = 0,56 + 0,01 \cdot \lg \frac{0,01 \cdot 1^8}{0,05} = 0,553 \text{ В;}$$

б) вычисление равновесного потенциала сульфат-сульфитного электрода:

$$\varphi(\text{B}) = \varphi^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{SO}_3^{2-}]} = -0,93 + 0,0295 \cdot \lg \frac{0,05 \cdot 1^2}{0,01 \cdot 10^{-18}} = -0,378 \text{ В;}$$

$$\text{в) } \mathcal{E} = \Delta\varphi = \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) - \varphi(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = 0,553 - (-0,378) = 0,931 \text{ В.}$$

Базовый уровень

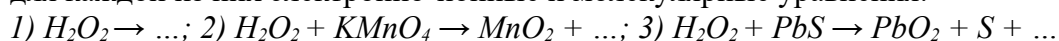
1 Рассчитайте степень окисления азота в его соединениях: AlN , N_2H_4 , NH_2OH , N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 .

2 Напишите полное уравнение реакции, применяя методы электронного баланса и полуреакций, по следующей схеме полуреакции:

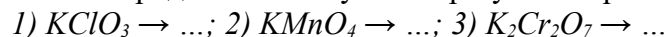


Определите эквиваленты восстановителя и окислителя; рассчитайте их мольные массы.

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:



4. Кислород можно получить в результате разложения таких веществ:

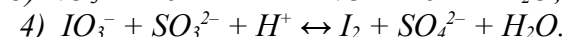
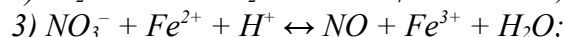
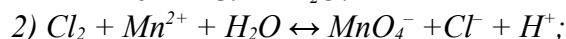


К какому типу ОВР относятся эти реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения этих реакций.

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?

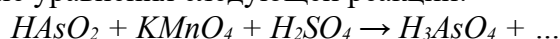
7 Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определите, прямая или обратная реакция будет протекать в этой системе при стандартных условиях: 1) $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.



Для каждой прямой реакции оцените глубину протекания.

Повышенный уровень

1 Закончить составление уравнения следующей реакции:



и составить для него электронные и электронно-ионные схемы полуреакций.

Рассчитать ЭДС реакции для стандартных условий.

2 Зависит ли протекание ОВР от рН среды? Гидроксиламин восстанавливает (при этом окисляется до азота; $\varphi^0(N_2 + 2H_2O + 2H^+ / 2NH_2OH) = -1,87 \text{ В}$) в кислом растворе сульфат железа (+3) до сульфата железа (+2), а в щелочном растворе окисляет (сам при этом восстанавливается до аммиака; $\varphi^0(NH_2OH + 2H_2O / NH_3 + 2OH^-) = +0,42 \text{ В}$) 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 обоих 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/дм³) и рН: 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 рН 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

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 Me-ов электрохимическими эквивалентами и высокими отрицательными значениями электродных потенциалов. Поэтому знания электрохимии – 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 полужаментом и обозначается Me^{n+} / Me (сверху всегда окисленная форма).

Два полужаэлемента, соединённые проводником, образуют гальванический элемент (рисунок 9.1):

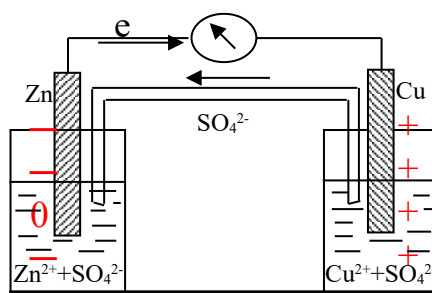


Рисунок 9.1 Схема медно-цинкового гальванического элемента

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: $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$.

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:

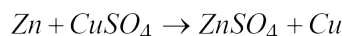


или в ионной форме:

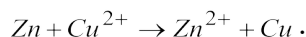


Одиночные линии в схемах обозначают границу металл – раствор, а двойные линии – границу между растворами. Отрицательный электрод (анод) записывается слева.

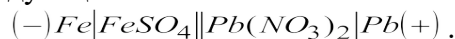
В основе работы разобранный элемент лежит окислительно-восстановительная реакция:



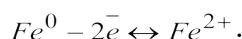
или в ионной форме:



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:

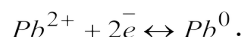


На железном электроде (аноде) происходит окисление. Этот процесс описывается следующим электронно-ионным уравнением:



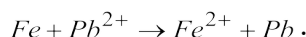
Железный электрод приобретает отрицательный заряд.

На свинцовом электроде (катоде) происходит процесс восстановления ионов Pb^{2+} из раствора:



Свинцовый электрод заряжается положительно.

Суммируя оба уравнения, получим ионное уравнение реакции, протекающей в данном гальваническом элементе:



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.

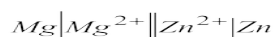
Более активный металл имеет более отрицательную величину электродного потенциала. Так, нормальные электродные потенциалы магния, цинка и меди соответственно равны (в В):

$$\varphi^\circ(Mg/Mg^{2+}) = -2,34; \varphi^\circ(Zn/Zn^{2+}) = -0,76; \varphi^\circ(Cu/Cu^{2+}) = +0,34.$$

Сравнивая эти значения, можно сделать вывод, что наиболее активным из этих трёх металлов является магний, а менее активным – медь.

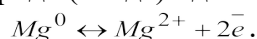
В гальваническом элементе, имеющем два различных металлических электрода, анодом будет металл с меньшей величиной стандартного электродного потенциала, т.е. более активный металл.

Например, в гальваническом элементе

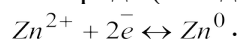


наиболее отрицателен электродный потенциал магния, поэтому магниевый электрод будет анодом.

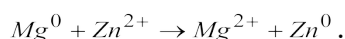
На магниевом электроде (аноде) идёт процесс окисления по уравнению:



На цинковом электроде (катоде) протекает процесс восстановления цинка:



10.36 Суммарное ионное уравнение реакции, протекающей в таком гальваническом элементе, следующее:



Величина электродного потенциала металла зависит, главным образом, от природы металла, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^\circ(Me/Me^{n+}) + \frac{0,059}{n} \lg C(Me^{n+}), \quad (9.1)$$

где $\varphi^\circ(Me/Me^{n+})$ – нормальный электродный потенциал;

n – число отдаваемых (принимаемых) металлом электронов;

$C(Me^{n+})$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/дм³.

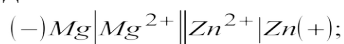
При концентрации ионов металла, равной 1 моль/дм³, второй член уравнения обращается в ноль, тогда $\varphi = \varphi^\circ$, т.е. электродный потенциал металла при его концентрации 1 моль/дм³ представляет собой стандартный электродный потенциал.

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/дм³, 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 разобранный магниево-цинковый гальванический элемент с ЭДС магниево-медного элемента.



$$C(Mg/Mg^{2+}) = C(Cu/Cu^{2+}) = 1 \text{ моль/дм}^3$$

$$E = \varphi^\circ(Cu/Cu^{2+}) - \varphi^\circ(Mg/Mg^{2+}) = +0,34 - (-2,34) = 2,68 \text{ В.}$$

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 рН 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:

$$\Delta G = -A = -n\Delta\varphi F, \quad (9.2)$$

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 $\approx 96\,500$ Кл/моль.

Для стандартных условий:

$$\Delta G^0 = -A^0 = -n\Delta\varphi^0 F. \quad (9.3)$$

Константа равновесия электрохимической реакции для стандартных условий определяется формулой следующего вида:

$$\lg K^P = \frac{n\Delta\varphi^0 F}{2,3 \cdot RT} = 16,9n\Delta\varphi^0. \quad (9.4)$$

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/дм³, причем $c_1(me^{z+}) > c_2(me^{z+})$; z – степень окисления иона.

Электролиз

Теоретические основы

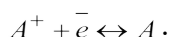
Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах при пропускании *постоянного* электрического тока через раствор или расплав электролита.

Для осуществления электролиза необходимо в сосуд с раствором или расплавом электролита внести два электрода, соединённые с полюсами внешнего источника постоянного тока.

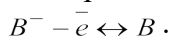
Электрод, присоединённый к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, называется катодом (К).

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:



На аноде идёт процесс окисления, т.е. процесс отдачи электронов ионами. В простейшем случае этот процесс выражают следующим образом:



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.

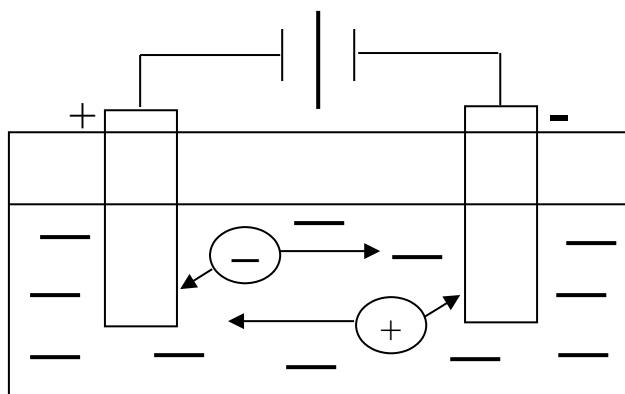
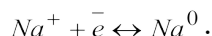
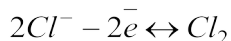


Рисунок 9.1 Схема электролизёра

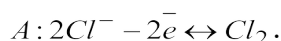
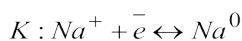
Расплав хлорида натрия содержит катиона натрия Na^+ и анионы Cl^- . При пропускании через этот расплав электрического тока к катоду направляются ионы натрия, а к аноду – хлорид - ионы.

У катода идёт процесс восстановления в соответствии с уравнением:



У анода идёт процесс окисления по уравнению:

Весь процесс электролиза расплава $NaCl$ может быть записан в виде схемы:

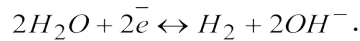


Таким образом, при электролизе расплава хлорида натрия на катоде выделяется натрий, на аноде – хлор.

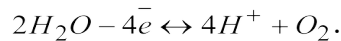
Итак, при электролизе расплавов электролитов на катоде разряжаются катионы, а на аноде анионы, образующие электролит.

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:



На аноде возможен процесс окисления воды, который протекает по схеме:



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:

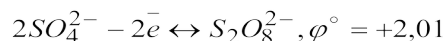


Катионы металлов, занимающие в ряду напряжений среднее положение (*Zn*, *Fe*, *Cd*, *Ni* и др.), восстанавливаются на катоде одновременно с восстановлением катионов водорода.

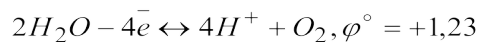
Итак, при определении продуктов электролиза водных растворов электролитов, надо руководствоваться вышеуказанными соображениями, основанными на анализе ряда напряжений.

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:



и

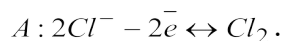
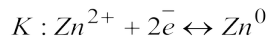


следует отдать предпочтение второму, т.к. ему соответствует меньшее значение потенциала.

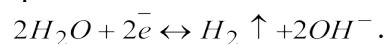
Среди анионов наибольшей способностью к окислению на аноде обладают анионы бескислородных кислот (*Cl*, *Br*, *I*, S^{2-}). В результате электролиза растворов, содержащих эти ионы, на аноде выделяются свободные галогены или сера.

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.

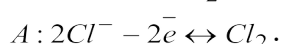
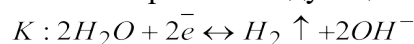
Например, электролиз раствора $ZnCl_2$ пойдёт по схеме:



При электролизе растворов солей металлов, расположенных в ряду напряжения до алюминия включительно, на катоде происходит восстановление воды по уравнению:



Электролиз раствора $NaCl$ можно изобразить следующей схемой:

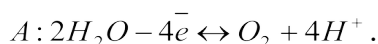
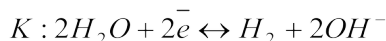


В катодном пространстве в растворе остаются ионы Na^+ и OH^- (щелочь $NaOH$).

Кислородсодержащие анионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.) имеют большой 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.

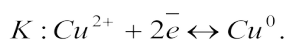
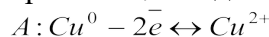
Например, при электролизе раствора K_2SO_4 протекают следующие процессы:



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:



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*

$$n\left(\frac{1}{z_x} X\right), \text{ моль - экв} = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z_x} X\right)} = \frac{It}{96500},$$

где $m(X)$ – масса электрохимически превращенного вещества, г; $M\left(\frac{1}{z_x} X\right)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

z – число электронов, участвующих в окислении или восстановлении одного иона; t – время электролиза, с.

Или для газов:

$$V(X) = \frac{V_m\left(\frac{1}{z_x} X\right)It}{96500},$$

где $V(X)$ – объем электрохимически выделенного газа, $дм^3$; $V_m\left(\frac{1}{z_x} X\right)$ – 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 $E_p = E_{An} - E_{Кт}$, перенапряжения на аноде η_{An} , катоде $\eta_{Кт}$ и потенциала $U_R = IR$, необходимого для преодоления сопротивления электролита R:

$$U = (E_{An} + \eta_{An}) - (E_{Кт} - \eta_{Кт}) + U_R.$$

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 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

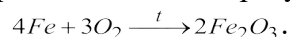
Коррозией металлов называется процесс разрушения металла, происходящий под действием окружающей среды. В результате этого процесса металл переходит из свободного состояния в химически связанное.

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:

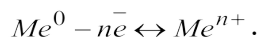


Электрохимическая коррозия наблюдается при соприкосновении металлов с водой, растворами электролитов, атмосферным воздухом.

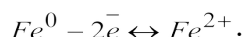
Основное отличие электрохимической коррозии от химической состоит в том, что общая реакция взаимодействия металла с окислителем может быть разделена на два самостоятельных процесса: 1) процесс окисления или анодный процесс; 2) процесс восстановления или катодный.

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 состояния в ионное:



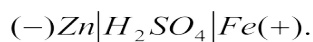
Например, при электрохимической коррозии железа происходит следующий анодный процесс:



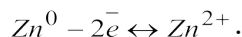
Катодный процесс состоит в восстановлении окислителей, т.е. в присоединении электронов к молекулам или ионам из окружающей среды.

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.

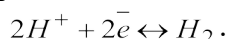
Так, при растворении в разбавленной серной кислоте цинка, содержащего примеси железа, происходят следующие процессы: цинк с примесью железа, помещённый в раствор серной кислоты, представляет собой гальванический элемент



Анодом в этом гальваническом элементе является более активный металл цинк. На аноде происходит следующий процесс:



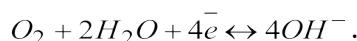
Электроны от анода (цинка) направляются к катоду (железу), где происходит процесс восстановления положительно заряженных ионов H^+ из раствора серной кислоты:



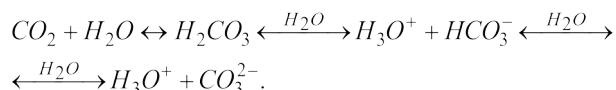
Опыт показывает, что скорость процесса растворения цинка, при работе такого гальванического элемента, гораздо больше, чем скорость реакции непосредственного взаимодействия цинка с кислотой.

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.).

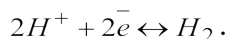
Растворённый в воде кислород, а также кислород воздуха могут принимать участие в катодном процессе, при этом происходит восстановление кислорода согласно уравнению:



Растворение в воде углекислого газа приводит к образованию угольной кислоты, которая при диссоциации даёт небольшое количество ионов H^+ :



При этом на катоде может происходить восстановление катионов H^+ :



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?

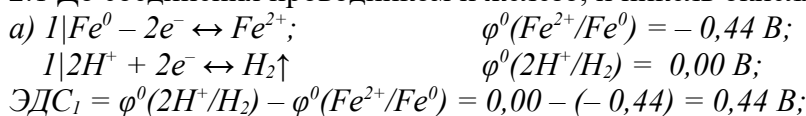
Решение

У цинкового электрода величина стандартного электродного потенциала меньше, чем у свинцового, что связано 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.

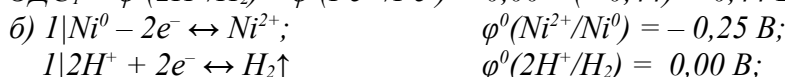
Пример 2 Железная и никелевая пластинки, погруженные в раствор соляной кислоты с концентрацией $C(HCl) = 1$ моль/дм³, растворяются с выделением водорода. Какой процесс начинается, если пластинки соединить проводником?

Решение

2.1 До соединения проводником и железо, и никель окислялись ионами H^+ :



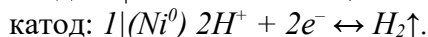
$$\mathcal{E}DC_1 = \varphi^0(2H^+/H_2) - \varphi^0(Fe^{2+}/Fe^0) = 0,00 - (-0,44) = 0,44 \text{ В};$$



$$\mathcal{E}DC_2 = \varphi^0(2H^+/H_2) - \varphi^0(Ni^{2+}/Ni^0) = 0,00 - (-0,25) = 0,25 \text{ В}.$$

Так как $\mathcal{E}DC_1 > \mathcal{E}DC_2$, 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:



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 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей $\omega(NaOH) = 4,5$ % ($\rho = 1,05$ г/см³). 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:

$$\begin{aligned} m_1(H_2O) &= \frac{\rho_1 V_1}{100} \cdot (100 - \omega_1) = \\ &= \frac{1,05 \cdot 500}{100} \cdot (100 - 4,5) = 501,375 \text{ см}^3. \end{aligned}$$

3.2 Найдем массу конечного раствора:

$$m_{\text{р-ра}2} = \frac{\omega_1 \rho_1 V_1}{\omega_2} = \frac{4,5 \cdot 1,05 \cdot 500}{10} = 236,25 \text{ г}.$$

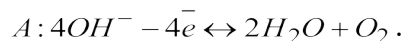
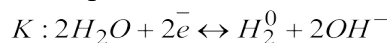
3.3 Определим массу воды, подвергшейся электролизу:

$$\begin{aligned} \Delta m(H_2O) &= m_{\text{р-ра}1} - m_{\text{р-ра}2} = \rho_1 V_1 - m_{\text{р-ра}2} = \\ &= 1,05 \cdot 500 - 236,25 = 288,75 \text{ г}. \end{aligned}$$

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:

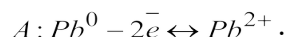
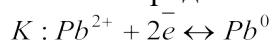


Пример 4 Электролизёр содержит раствор нитрата свинца (+2), анод – свинцовый. Продолжительность электролиза 2 ч 40 мин 50 с, сила тока 5А. Вычислите теоретическую убыль в массе свинцового анода. Напишите уравнения реакций, происходящих на электродах.

Решение

4.1 Вариант с растворимым анодом. Металлический свинец – анод ($\varphi^0(Pb^{2+}/Pb^0) = -0,126 \text{ В}$) легче отдает электроны, чем молекулы воды ($2H_2O - 4\bar{e} \leftrightarrow O_2 + 4H^+$, $\varphi^0 = +1,23 \text{ В}$).

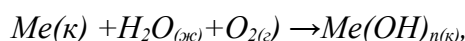
Уравнения реакций, происходящих на электродах:



4.2 Теоретическая убыль массы свинца составит:

$$\Delta m(Pb) = \frac{I\tau}{F} \cdot M(\frac{1}{2}Pb) = \frac{5 \cdot 96500}{96500} \cdot 207 \cdot \frac{1}{2} = 51,75 \text{ г.}$$

Пример 5 Рассчитайте величины ЭДС и $\Delta G^0_{x.p.}$ для процессов коррозии, протекающих по уравнениям:

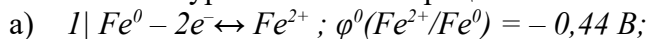


где $Me - Fe, Ag$. Какой из приведенных металлов будет подвергаться коррозии во влажном воздухе?

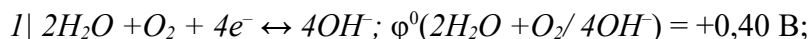
Ответ

4.1 Условия протекания прямой реакции при стандартных условиях: $\text{ЭДС} = \Delta\varphi^0_{x.p.} > 0$ или $\Delta G^0_{x.p.} < 0$.

4.2 Запишем уравнения этих процессов и вычислим для них ЭДС и $\Delta G^0_{x.p.}$:



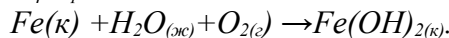
анод



катод

$$\text{ЭДС}_1 = \Delta\varphi^0_{x.p.1} = \varphi_k - \varphi_a = +0,4 - (-0,44) = +0,84 \text{ В};$$

$$\Delta G^0_{x.p.1} = -n \Delta\varphi^0_{x.p.} F = -2 \cdot 0,84 \cdot 96,5 = -162,12 \text{ кДж/моль}$$

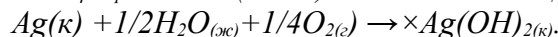


Вывод: самопроизвольная коррозия железа во влажном воздухе при стандартных условиях возможна.

б) так как $\varphi^0(Ag^+/Ag^0) = +0,80 \text{ В} > \varphi^0(2H_2O + O_2/4OH^-) = +0,40 \text{ В}$, то серебро будет являться анодом, тогда

$$\text{ЭДС}_2 = \Delta\varphi^0_{x.p.2} = \varphi_k - \varphi_a = +0,40 - 0,80 = -0,40 \text{ В};$$

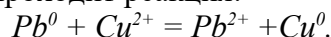
$$\Delta G^0_{x.p.2} = -n \Delta\varphi^0_{x.p.} F = -2 \cdot (-0,40) \cdot 96,5 = +77,20 \text{ кДж/моль}$$



Вывод: так как $\text{ЭДС}_2 = \Delta\varphi^0_{x.p.} < 0$, а $\Delta G^0_{x.p.2} > 0$, то самопроизвольная коррозия серебра во влажном воздухе при стандартных условиях невозможна.

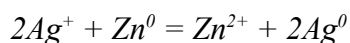
Базовый уровень

1 В гальваническом элементе проходит реакция:



Составить схему элемента, вычислить стандартную ЭДС и константу равновесия.

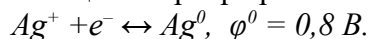
2 ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция



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



Каков будет потенциал 1 кг металлического серебра, опущенного в раствор нитрата серебра с $C(AgNO_3) = 1$ моль/дм³?

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 изменение 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



если концентрация ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} равны (в моль/дм³): 1) 1,00; 2) 0,1; 3) 0,001?

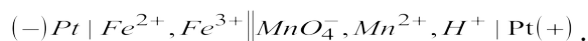
8 Вычислите ЭДС гальванического элемента



если $C(Fe^{2+}) = 0,1$ моль/дм³, а $C(Sn^{2+}) = 0,01$ моль/дм³.

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



Указать катод и анод. Какую роль играют платиновые электроды? Напишите полное уравнение этой реакции. Вычислите для неё ΔG и стандартную константу скорости.

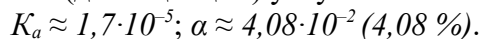
11 Электродный потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор соли марганца (+2), составляет $-1,1$ В. Вычислить концентрацию ионов марганца в растворе.

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/дм³. ЭДС элемента составляет 0,200В. Вычислите рН раствора, константу и степень протолиза (диссоциации) уксусной кислоты. Ответ: рН = 3,39;



14 Гальванический элемент состоит из стандартного водородного электрода и водородного электрода, помещенного в раствор хлорида аммония $C(NH_4Cl) = 0,01$ моль/дм³. ЭДС элемента составляет 0,366 В. Вычислите рН раствора, константу и степень протолиза (гидролиза) NH_4Cl . Ответ: рН = 6,20; $K_{np} \approx 5,56 \cdot 10^{-10}$; $\alpha_{np} \approx 6,26 \cdot 10^{-5} (6,26 \cdot 10^{-3} \%)$.

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 ($\approx 12\%$ по массе) и $Na_3[AlF_6]$ ($\approx 88\%$ 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/дм³, а другой – в раствор с $C_2(Zn^{2+}) = 0,01$ моль/дм³. Составьте схему концентрационного элемента и рассчитайте его ЭДС.

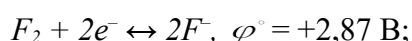
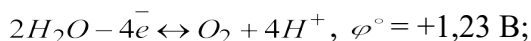
3 Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента, состоящего из стандартного водородного электрода и водородного электрода, находящегося в чистой воде.

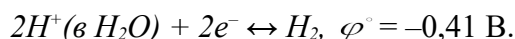
4 Потенциал металлического марганца по отношению к стандартному водородному электроду в растворах $MnCl_2$ с концентрациями (в моль/дм³) 0,001; 0,01 и 0,1 соответственно составил (в В): – 1,277; – 1,248 и – 1,219. Вычислите стандартный электродный потенциал марганца.

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/дм³, а произведение растворимости $IP(PbBr_2) = 9,1 \cdot 10^{-6}$.

7 Определите, можно ли получить газообразный фтор электролизом водного раствора фторида натрия, если:





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