



Одним из путей, способствующих повышению активизации познавательного процесса в формировании экологического мировоззрения, является решение задач экологического содержания. В отличие от традиционных химических задач эти задачи содержат экологическую информацию и требуют самостоятельного решения и собственной оценки экологической ситуации.

Таким образом, методическими основами формирования экологического мировоззрения студентов являются занятия по химии (лекции, семинары), освещение на них экологических аспектов, выполнение химического эксперимента во время лабораторных работ, решение задач экологического содержания, что активизируют умственную деятельность студентов, повышает интерес к предмету, развивает экологическую осведомленность, мышление и культуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпырка, З.М. Экологическая составляющая профессиональной подготовки преподавателей химии в классическом университете / З.М. Шпырка, О.Я. Зелинская, П.К. Стародуб // Методика преподавания химических и экологических дисциплин: сборник научных статей Международной научно-методической конференции; Брест, 22-23 ноября 2012 г. / БрГТУ, БрГУ им. А.С. Пушкина; редкол.: А.А. Волчек [и др.] – Брест: БрГТУ, 2012. – С. 267-270.

2. Куленко, О.А. Формування навиків екологічної культури майбутніх учителів у процесі вивчення хімічних дисциплін / О.А. Куленко // Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку. Зб. наук.-практ. конф. – Вінниця: Едельвейс і К, 2008. – С. 90-92.

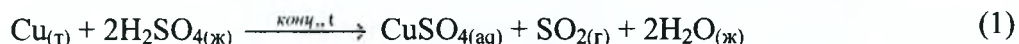
УДК 669+620.193

А. Шульчус

Каунасский технологический университет, г. Каунас, Литовская Республика

НЕПРОСТАЯ РЕАКЦИЯ РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В средней и высшей школе большое внимание уделяется окислительно-восстановительным реакциям (ОВР). Часто как пример ОВР приводится реакция растворения меди в концентрированной серной кислоте [1–2]:



В ОВР для определения более активного металла используются стандартные потенциалы (ряд напряжений металлов). Но стандартные потенциалы не являются универсальными и как характеристику их можно использовать только в реакциях металлов с гидратированными ионами водорода и с ионами других металлов (когда концентрация ионов 1 моль/л) [3].

Стандартные потенциалы полезны для изучения коррозионных процессов, но они дают только общую картину, так как не оценивают влияние коррозионной среды (кислотности, концентрации кислорода, загрязнений) на активность (потенциал) металлов. Для понимания сущности коррозионных процессов стандартные потенциалы не могут быть использованы в силу двух причин:

– во-первых, часто поверхность металлов быстро покрывается пленкой оксидов/гидроксидов, которая уменьшает активность металла и в некоторой степени защищает металл, а это влияет на значение потенциала;

– во-вторых, концентрация (активность) ионов металла в коррозионном растворе значительно меньше, чем 1 моль/л, что тоже изменяет значение потенциала металла.

Считается, что если $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{окис}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} \gg 0,4 \text{ В}$, то ОВР протекает до конца [4]. Если $E^\circ = \varphi^\circ_{\text{окис}} - \varphi^\circ_{\text{восст}} = -0,4 \dots +0,4 \text{ В}$, то в стандартных условиях реакция будет протекать в малой степени. Для проведения таких реакций в реальности отходят от стандартных условий и применяют концентрированные растворы окислителей и восстановителей (берут избыток



окислителя или восстановителя и, если возможно, один из реагентов в виде твёрдого вещества или газа). В таких случаях реальный потенциал окислителя увеличивается, а потенциал восстановителя уменьшается, что приводит к увеличению электродвижущей силы (ЭДС) реакции. Кроме того, повышению степени протекания реакций иногда способствует нагревание реакционной смеси. Если $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} < -0,4 \text{ В}$, то протекание реакций в прямом направлении становится термодинамически невозможным в любых (стандартных, нестандартных) условиях [4].

Так как реальные условия от стандартных условий отличаются многими факторами (например, температурой и рН среды, концентрациями водорода и кислорода в среде и т.д.), влияющими на значение потенциала [5], для расчёта ЭДС ОВР (например, растворение металлов в кислотах) на кафедре физической и неорганической химии Каунасского технологического университета предлагается использовать стационарные (коррозионные) потенциалы металлов (таблица 1). Тогда формула расчёта ЭДС $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}}$ трансформируется в формулу $E \cong \varphi^{\text{рН}}_{\text{окис}} - \varphi^{\text{рН}}_{\text{восст}}$. Целенаправленность применения модифицированной формулы иллюстрируется примером расчёта ЭДС реакции растворения меди в концентрированной серной кислоте.

Таблица 1 – Потенциалы металлов в разных электролитах [6–7]

Электрод	$\varphi^{\circ}, \text{В};$ $[\text{M}^{n+}] =$ $= 1 \text{ моль/л}$	Раствор не имеет ионов металла		
		Нейтральный*, В	Кислый*, В	Щелочной*, В
Li ⁺ /Li	-3,00	---	---	---
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	---	---	---
Na ⁺ /Na	-2,71	---	---	---
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	-1,40	-1,57	-1,14
Al ³⁺ /Al	-1,66	-0,57	-0,50	-1,38
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	-1,00	-0,88	-0,72
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	-0,78	-0,84	-1,13
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	-0,08	+0,05	-0,20
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	-0,42	-0,32	-0,10
Cd ²⁺ /Cd	-0,40	-0,53	-0,51	-0,50
Co ²⁺ /Co	-0,27	-0,14	-0,16	-0,09
Ni ²⁺ /Ni	-0,25	-0,01	-0,03	-0,04
Sn ²⁺ /Sn	-0,14	-0,21	-0,25	-0,84
Pb ²⁺ /Pb	-0,13	-0,29	-0,23	-0,51
2H ⁺ /H ₂	0,00	---	---	---
Sb ³⁺ /Sb	+0,20	-0,06	+0,19	-0,51
Bi ³⁺ /Bi	+0,23	-0,02	+0,17	-0,46
Cu ²⁺ /Cu	+0,34	+0,06	+0,15	+0,03
Hg ²⁺ /Hg	+0,78	+0,30	+0,33	+0,16
Ag ⁺ /Ag	+0,80	+0,23	+0,28	+0,25
Au ³⁺ /Au	+1,50	+0,25	+0,35	+0,21

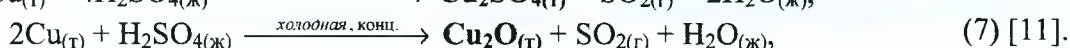
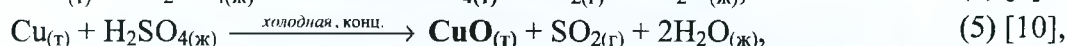
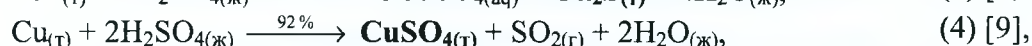
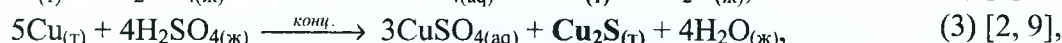
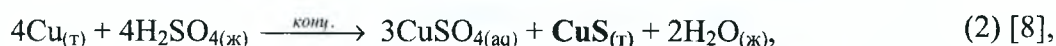
*5 %-е растворы NaCl, HCl и NaOH соответственно

$\text{Cu}_{(\text{T})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} \xrightarrow{\text{конц.}} \text{CuSO}_{4(\text{aq})} + \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	
Стандартные условия	Реальные условия
$\varphi^{\circ}_{\text{окис}} = \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = +0,178 \text{ В} [6]$	$\varphi^{\text{рН}}_{\text{окис}} \cong \varphi^{\circ}_{\text{окис}} = \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = +0,178 \text{ В} [6]$
$\varphi^{\circ}_{\text{восст}} = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$	$\varphi^{\text{рН}<7}_{\text{восст}} = \varphi^{\text{рН}<7}_{\text{Cu}} = +0,15 \text{ В}$
$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = +0,178 \text{ В} - (+0,34 \text{ В}) =$	$E \cong \varphi^{\text{рН}}_{\text{окис}} - \varphi^{\text{рН}}_{\text{восст}} \cong +0,178 \text{ В} - (+0,15 \text{ В}) \cong$



-0,162 В	0,028 В
<i>Вывод:</i> в стандартных условиях реакция не может протекать. Для того чтобы реакция проходила, рекомендуется <i>сильно подогреть</i> пробирку с концентрированной серной кислотой. В литературе указывается температура >270°C [2].	<i>Вывод:</i> в реальных условиях реакция протекает. Чтобы лучше протекала реакция растворения, пробирку с кислотой нужно <i>слабо подогреть</i> .

Сложность реакции растворения меди в концентрированной серной кислоте заключается в том, что в качестве продуктов реакции возможны и другие продукты:



Возможность образования различных соединений при растворении меди в концентрированной серной кислоте можно подтвердить расчётами ЭДС реакций, например:

Номер реакции	Расчёт ЭДС
(2)	$\varphi^{\text{pH}}_{\text{окис}} \cong \varphi^{\circ}_{\text{окис}} = \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) = +0,149 \text{ В} [12]$ <p>Стандартный потенциал меди: $\varphi^{\circ}_{\text{восст}} = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$ Стационарный потенциал меди: $\varphi^{\text{pH}<7}_{\text{восст}} = \varphi^{\text{pH}<7}_{\text{Cu}} = +0,15 \text{ В}$ Стандартные условия: $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = +0,149 \text{ В} - (+0,34 \text{ В}) = -0,191 \text{ В}$ Реальные условия: $E \cong \varphi^{\text{pH}}_{\text{окис}} - \varphi^{\text{pH}}_{\text{восст}} \cong +0,149 \text{ В} - (+0,15 \text{ В}) \cong -0,001 \text{ В}$ <i>Вывод:</i> значение ЭДС реакции соответствует условиям $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = -0,4 \dots +0,4 \text{ В},$ и в стандартных условиях реакция будет протекать, если реакционная смесь <i>сильно</i> нагревается. В реальных условиях реакция протекает, если реакционная смесь <i>не сильно</i> нагревается. </p>
(6)	$\varphi^{\circ}_{\text{окис}} = \varphi^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = +0,178 \text{ В} [6]$ $\varphi^{\circ}_{\text{восст}} = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{+}/\text{Cu}) = +0,52 \text{ В}$ $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окис}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст}} = +0,178 \text{ В} - (+0,52 \text{ В}) = -0,342 \text{ В}$ <i>Вывод:</i> протекание реакции даже при повышенной температуре маловероятно.

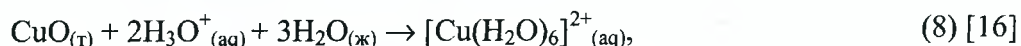
При экспериментальном исследовании растворения меди в концентрированной серной кислоте, по меньшей мере, протекают две реакции: основная реакция (1) и побочные реакции (2-7) с образованием осадка *чёрного цвета* [13]. Известно, что чёрный цвет имеют соединения $\text{CuS}_{(т)}$, $\text{Cu}_2\text{S}_{(т)}$ и $\text{CuO}_{(т)}$ [14].

В процессе растворения металлов в кислотах меняется концентрация кислот и температура, а скорость реакции определяется и трудностью зарождения в растворе газовой фазы, и растворимостью выделяющихся газов.



В процессе растворения металлов в кислотах влияние оказывает и концентрация растворённого кислорода в серной кислоте, которая уменьшается с повышением концентрации серной кислоты и температурой кислоты [11, 15].

При растворении меди в концентрированной серной кислоте первая реакция протекает, если концентрация серной кислоты не выше 92 % [9]. Если концентрация серной кислоты 92–96 %, то протекает реакция (8) с образованием светло-серых кристаллов $\text{CuSO}_{4(\text{T})}$ [9]. А если концентрация серной кислоты больше 96 %, то со светло-серыми кристаллами $\text{CuSO}_{4(\text{T})}$ выпадает большое количество чёрного осадка $\text{CuO}_{(\text{T})}$, т.е. протекает реакция (5) [9]. Реакция образования основного оксида $\text{CuO}_{(\text{T})}$ с серной кислотой:



не протекает, так как свободных ионов $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ в концентрированной (> 96 %) серной кислоте нет.

Конечно, на кинетику реакции (1) и, вероятно, на возможность образования различных продуктов реакции влияет форма меди - используется ли стружка меди (обрезки тонкой медной проволоки) или медный порошок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова, Н.Е. Химия:11 класс: Профильный уровень: учебник для учащихся общеобразоват. учреждений: в 2-х частях / Н.Е. Кузнецова, Т.Н. Литвинова, А.Н. Лёвкин. – М.: Вентана-Граф, 2008. – Ч. 2. – 286 с.
2. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. / А.А. Дроздов [и др.]. – М.: Академия, 2004. – Т. 3: Химия переходных металлов: Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. Заведений. - с. 399.
3. Шелинский, Г.И. Химия-11 класс: учебник для 11 классов общеобразовательных учреждений / Г.И. Шелинский, Н.М. Юрова. – СПб.: Издательский дом «Книжный мир», 2005.– 240 с.
4. Тестовые задания по общей и неорганической химии с решениями и ответами / Р.А. Лидин [и др.] – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.– 230 с.
5. Stransbury, E.E. Fundamentals of electrochemical corrosion / E.E. Stransbury, R.A. Buchanan. – Ohio: ASM International, 2000.– 489 p.
6. Добош, Д. Электрохимические константы: справочник для электрохимиков / Д. Добош; пер. с англ. и венгерск. – М.: Мир, 1980. – 365 с.
7. Шульчус, А. Расчёт эдс в окислительно–восстановительных процессах / А. Шульчус // *Ķīmijas Izglītība – 2011: Starptautiskas zinātniski metodiskas konferences. Rakstu krājums, Rīga, 2011 gada 14-15. novembris* / Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte, Ķīmijas didaktikas centrs. – Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2011. – S. 252–262.
8. Chambers, C. Modern inorganic chemistry: An Intermediate Text / C. Chambers, A.K. Holliday – London: Butterworth, 1975.– P. 405.
9. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник в 2 томах / Ю.Д. Третьяков [и др.] – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. – Т. 2. – 670 с.
10. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
11. Grishina, E.P. Anodic oxidation of copper in concentrated sulfuric acid solutions / E.P. Grishina, A.M. Udalova, E.M. Rumyantsev. – Russian Journal of Electrochemistry. – 2002. – Vol. 38. – No. 9. – P. 1041–1044.
12. Справочник химика: В 6-и т. / Под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л.: Химия, 1965. – Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. – 1005 с.
13. Беспалов, П.И. Как организовать учебное исследование / П.И. Беспалов, М.В. Дорофеев // *Химия в школе*. – 2010. – № 5. – С.61-64.
14. Рипан, Р. Неорганическая химия: в 2-х т. / Р. Рипан, И. Четяну; пер.с румын.; под ред. В.И. Спицына, И. Д. Колли. – М.: Мир, 1971. – Т.1. Химия металлов. – 560 с.
15. Справочник по растворимости: в 3-х т. / АН СССР. Всесоюзный институт научно-технической информации / Сост. В.Б. Коган, С.К. Огородников; ред. В.В. Кафаров. – Ленинград: Наука, 1969. – Т. 3: Тройные многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами . кн. 1. – 943 с.
16. The reaction between a metal oxide and a dilute acid: Classic chemistry experiments [Electronic resource] / The National STEM Centre. – Mode of access: <http://www.nationalstemcentre.org.uk/dl/15fc67752846fa612bcd0c9756cd0811833d5d2e/28823-CCE-39-ReactionBetweenAMetalOxideAndDiluteAcid.pdf>. – Date of access: 01.09.2014.