

Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»
Факультет инженерных систем и экологии
Кафедра теплогазоснабжения и вентиляции

СОГЛАСОВАНО
Заведующий кафедрой


В.Г.Новосельцев
« 25 » 06 2025 г.

СОГЛАСОВАНО
Декан факультета


О.П.Мешик
« 25 » 06 2025 г.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«ИНЖЕНЕРНАЯ ХИМИЯ»**

для специальности:

7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений»
профилизация – «Теплогазоснабжение, вентиляция и
охрана воздушного бассейна»,
профилизация – «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и
сооружений»

Составители: Халецкий Виталий Анатольевич, старший преподаватель
кафедры теплогазоснабжения и вентиляции,
Бондарь Кристина Вячеславовна, ассистент кафедры инженерной экологии и
химии

Рассмотрено и утверждено на заседании Научно-методического Совета БрГТУ
протокол № 4 от 26 июня 2025 г.

рег. № УМК 24/25-326

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Актуальность изучения дисциплины

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Химия изучает основные закономерности протекания химических процессов, их направление и скорость; строение, свойства и методы синтеза различных веществ. Поэтому создание и применение новых конструкционных материалов, разработка современных ресурсосберегающих и безотходных технологий, освоение возобновляемых источников энергии невозможно без глубоких химических знаний.

Химии принадлежит важная роль в формировании академических и профессиональных компетенций будущего инженера, специализирующегося в области инженерных сетей, оборудования зданий и сооружений.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- основные закономерности протекания химических процессов, включая представления об энергетике и скорости химических реакций;
- современные представления о строении вещества;
- закономерности, возникающие на основании периодичности изменения свойств химических элементов;
- химические свойства важнейших классов неорганических соединений и методы их получения.

уметь:

- составлять уравнения химических реакций, определять выход продуктов и на основании термодинамических расчётов определять возможность и оптимальные условия для протекания химических процессов;
- анализировать условия смещения химического равновесия, а также рассчитывать количественные характеристики для равновесных процессов;
- приготавливать водные растворы веществ различной концентрации, а также производить необходимые для этого расчёты;
- использовать знания о химических процессах и свойствах веществ с целью наиболее оптимальной организации и экологической безопасности технологических процессов.

владеть:

- навыками выполнения простейших лабораторных операций, а также работы с химической посудой, в том числе и мерной;
- навыками проведения простых видов химического анализа (кислотно-основное титрование, рН-метрия);
- методикой решения химических задач на основе типовых расчётов.

ЭУМК разработан на основе образовательного стандарта специальности ОСВО 7-07-0732-02 -2023, утвержденного постановлением Министерства образования Республики Беларусь 28.08.2023 № 289, и учебных планов специальности 7-07-0732-02, утв. 31.03.2025 рег. № в-395-1-25/уч. и № в-395-2-25/уч.

Цели ЭУМК:

- обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;
- организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Структура электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Инженерная химия»:

Теоретический раздел ЭУМК содержит материалы для теоретического изучения учебной дисциплины и представлен конспектом лекций.

Практический раздел ЭУМК содержит материалы для проведения практических и лабораторных учебных занятий (лабораторный практикум).

Раздел контроля знаний ЭУМК содержит материалы для письменного экзамена (перечень вопросов), позволяющие определить соответствие результатов учебной деятельности обучающихся требованиям образовательных стандартов высшего образования и учебно-программной документации образовательных программ высшего образования.

Вспомогательный раздел включает учебно-методические карты по дисциплине «Инженерная химия», список основной и дополнительной литературы.

Рекомендации по организации работы с ЭУМК:

лабораторные занятия проводятся с использованием представленного в ЭУМК лабораторного практикума;

экзамен проводится в письменном виде, вопросы для экзамена приведены в разделе контроля знаний.

ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ В КОМПЛЕКСЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1 Химическая стехиометрия

1.1.1 Основные понятия и определения

1.1.2 Основные количественные законы химии

1.1.3 Закон эквивалентов

1.2 Химическая термодинамика

1.2.1 Основные определения

1.2.2 Первое начало термодинамики. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

1.2.3 Стандартное состояние

1.2.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса

1.2.5 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

1.2.6 Энергия Гиббса

1.3 Химическая кинетика

1.3.1 Скорость химической реакции

1.3.2 Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

1.3.3 Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции. Закон действующих масс

1.3.4 Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса

1.3.5 Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы

1.3.6 Катализ

1.3.7 Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

1.3.8 Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

1.4 Растворы

1.4.1 Основные понятия

1.4.2 Процесс растворения. Строение растворов

1.4.3 Основные способы выражения состава растворов

1.4.4 Коллигативные свойства растворов

1.5 Равновесия в растворах электролитов

1.5.1 Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации

- 1.5.2 Гидролиз солей
- 1.5.3 Гидролиз по аниону
- 1.5.4 Гидролиз по катиону
- 1.5.5 Гидролиз по катиону и по аниону
- 1.6 Комплексные соединения
 - 1.6.1 Химическая связь в комплексных соединениях
 - 1.6.2 Состав комплексных соединений
 - 1.6.3 Номенклатура комплексных соединений
 - 1.6.4 Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений
- 1.7 Окислительно-восстановительные реакции
 - 1.7.1 Степень окисления
 - 1.7.2 Типы окислителей и восстановителей
- 1.8 Гальванические элементы
 - 1.8.1 Двойной электрический слой. Электродный потенциал
 - 1.8.2 Стандартный электродный потенциал и методы его измерения
 - 1.8.3 Уравнение Нернста
 - 1.8.4 Электрохимический ряд напряжений металлов
 - 1.8.5 Гальванический элемент Даниэля
 - 1.8.6 Составление схемы гальванических элементов
 - 1.8.7 Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента
- 1.9 Коррозия металлов
 - 1.9.1 Классификация коррозионных процессов
 - 1.9.2 Механизм электрохимической коррозии стали
 - 1.9.3 Кинетика коррозионных процессов. Пассивация
 - 1.9.4 Методы защиты от коррозии
- 1.10 Электролиз
 - 1.10.1 Основные понятия и определения. Электролиз расплавов
 - 1.10.2 Роль воды при электролизе водных растворов
 - 1.10.3 Разряд катионов. Катодные процессы
 - 1.10.4 Разряд анионов. Анодные процессы
 - 1.10.5 Законы электролиза
 - 1.10.6 Уравнения реакций электролиза
 - 1.10.7 Практическое применение электролиза

1.11 Химия металлов

1.11.1 Физические свойства металлов. Металлическая связь

1.11.2 Классификация металлов

1.11.3 Распространенность металлов в природе

1.11.4 Промышленное получение металлов. Металлургия

1.11.5 Химические свойства металлов

1.12 Химия высокомолекулярных соединений

1.12.1 Основные определения

1.12.2 Численные характеристики

1.12.3 Номенклатура полимеров

1.12.4 Классификация полимеров

1.12.5 Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений

1.12.6 Реакции получения полимеров

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Лабораторный практикум

2.1.1 Техника безопасности

2.1.2 Лабораторная работа «Основные классы неорганических соединений»

2.1.3 Лабораторная работа «Определение эквивалентной массы цинка»

2.1.4 Лабораторная работа «Химическая термодинамика»

2.1.5 Лабораторная работа «Химическая кинетика и равновесие»

2.1.6 Лабораторная работа «Приготовление растворов заданного состава»

2.1.7 Лабораторная работа «Произведение растворимости»

2.1.9 Лабораторная работа «Комплексные соединения»

2.1.10 Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

2.1.11 Лабораторная работа «Гальванические элементы»

2.1.12 Лабораторная работа «Коррозия металлов»

2.1.13 Лабораторная работа «Электролиз»

2.1.14 Лабораторная работа «Полимерные материалы и их свойства»

2.2 Практические занятия

2.2.1 Практическое занятие «Химическая термодинамика»

2.2.2 Практическое занятие «Химическая кинетика»

2.2.3 Практическое занятие «Растворы»

2.2.4 Практическое занятие «Коррозия металлов»

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1 Перечень вопросов для подготовки к экзамену

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1 Учебно-методическая карта учебной дисциплины для дневной формы получения высшего образования

4.2 Учебно-методическая карта учебной дисциплины для заочной формы получения высшего образования

4.3 Учебно-методическая карта учебной дисциплины для заочной формы получения высшего образования, интегрированного со средним специальным образованием

4.3 Рекомендуемая литература

4.3.1 Основная литература

4.3.2 Дополнительная литература

ПРИЛОЖЕНИЕ

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1 Химическая стехиометрия

1.1.1 Основные понятия и определения

Химической стехиометрией называется раздел химии, в котором изучается количественный состав химических соединений, а также количественные соотношения реагирующих веществ. Этот термин образован от двух греческих слов - στοιχειον - «основа» и μετρο - «измеряю» и был впервые введен в научный язык немецким химиком и горным инженером Иеремией Вениамином Рихтером в 1792 году. Для понимания сущности стехиометрических расчетов необходимо ознакомиться с некоторыми понятиями и определениями.

Относительная атомная масса (A_r) является важной характеристикой атома элемента. В качестве ее единицы измерения исторически была выбрана 1/12 часть массы атома углерода изотопа ^{12}C . Эта величина получила название *атомной единицы массы* (*а.е.м*) и имеет международное обозначение *и* (*unit*):

$$1 \text{ а.е.м.} = u = \frac{m_a(^{12}\text{C})}{12} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Поскольку в природе большинство химических элементов существует в виде смеси изотопов, указанная в Периодической системе относительная атомная масса является средней величиной для всех природных изотопов элемента с учетом их массового содержания. Для нестабильных искусственных элементов указанная в таблице атомная масса относится к наиболее долгоживущему изотопу.

Относительная молекулярная масса и *относительная формульная масса* имеют одинаковое обозначение (M_r) и являются характеристиками как простых, так и сложных веществ.

Для веществ молекулярного строения используется термин *относительная молекулярная масса*, показывающая массу одной отдельной молекулы.

Для веществ немолекулярного строения используется термин *относительная формульная масса*, показывающая массу формульной единицы (т.е. группы атомов, составляющих простейшую химическую формулу вещества).

Относительная молекулярная (формульная) масса представляют собой сумму относительных атомных масс всех элементов, образующих данную структурную единицу вещества с учетом числа атомов каждого элемента:

молекулярное строение

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98,$$

немолекулярное строение

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{Na}) + A_r(\text{S}) + 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 23 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 142.$$

Химическое количество вещества (n) – это величина пропорциональная числу элементарных структурных единиц (атомов, молекул, ионов и др.), составляющих данную порцию вещества.

В повседневной жизни для характеристики веществ и предметов используют либо их массу, либо их количество. Для химических расчетов также необходимо знать количество реагирующих частиц. Однако, из-за очень малого размера молекул, атомов или ионов непосредственно использовать их количество в химических расчетах затруднительно. Поэтому было решено выбрать в качестве единицы измерения некоторую величину, соответствующую строго определенному количеству структурных единиц вещества, и в дальнейшем количество частиц выражать через нее. Такой единицей в химии является *моль*.

Моль – это химическое количество вещества, которое содержит столько же элементарных структурных единиц этого вещества (атомов, молекул, формульных единиц), сколько атомов содержится в 12 г углерода изотопа ^{12}C .

Расчеты показывают, что один моль углерода изотопа ^{12}C содержит $6.02 \cdot 10^{23}$ атомов. Это значит, что и для других веществ один моль будет содержать такое же количество структурных единиц. Данная величина получила название *постоянной Авогадро* и обозначается N_A :

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Зная химическое количество вещества, легко рассчитать количество структурных единиц (N) в нем:

$$N = n \cdot N_A. \quad (1.1.1).$$

Лучше представить, что такое моль вещества помогает то, что в быту мы часто используем единицы измерения количества, аналогичные моль, например, десяток (10 предметов), дюжина (12 предметов) и т.д. Один моль, соответственно, означает 602 000 000 000 000 000 000 000 предметов! Приблизительно оценить действительные масштабы этого числа можно с помощью того факта, что в пустыне Сахара содержится всего 3 моль песчинок!

Молярная масса вещества (M) – это отношение массы вещества к его химическому количеству, т.е. масса одного моль вещества. Единицей измерения молярной массы в химии чаще всего служит г/моль.

Численное значение молярной массы (в г/моль) совпадает с относительной атомной, молекулярной или формульной массой данного вещества.

Действительно:

$$\begin{aligned} M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 98, M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}, \\ M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= 142, M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Как следует из определения, молярная масса (M), химическое количество (n) и масса вещества (m) связаны между собой соотношениями:

$$m = n \cdot M, \quad n = \frac{m}{M}, \quad M = \frac{m}{n}. \quad (1.1.2), (1.1.3), (1.1.4).$$

Молярный объем газов (V_m) – это объем, который занимает один моль любого газообразного вещества. Согласно закону, открытому в 1811г. итальянским химиком Амедео Авогадро, в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое

число молекул. Поэтому одинаковое количество молекул (одинаковое химическое количество) газов при одинаковых условиях занимают одинаковый объем. Установлено, что *при нормальных условиях* (сокращенно – н.у.), соответствующих температуре 0°C и давлению 101.325 кПа (1 атм.) 1 моль любого газа занимает объем, равный 22.4 дм³ (22.4л):

$$V_m = 22.4 \text{ дм}^3/\text{моль.}$$

Зная молярный объем газа (V_m) и его химическое количество (n), легко рассчитать объем (V):

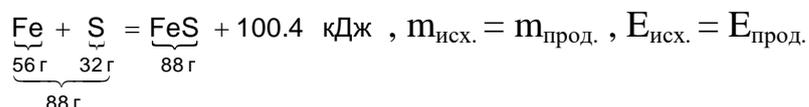
$$V = n \cdot V_m. \quad (1.1.5).$$

Стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции – это молярные соотношения между исходными веществами и продуктами реакции. Иными словами стехиометрические коэффициенты – это химические количества каждого из реагирующих веществ и каждого из продуктов реакции, указанные в уравнении реакции.

Теоретическую основу химической стехиометрии составляют количественные законы химии.

1.1.2 Основные количественные законы химии

1. *Закон сохранения массы и энергии* является общим законом природы, поэтому он, конечно же, применим и для химических процессов. Именно закон сохранения массы и энергии лежит в основе записи уравнений химических реакций. И если обычные уравнения показывают нам только неизменность массы системы в ходе химической реакции, то *термохимические* уравнения учитывают также энергетику химического процесса:



Несмотря на то, что, как было показано Альбертом Эйнштейном, энергия и масса взаимосвязаны, при химических реакциях изменение массы веществ, вызванное выделением или поглощением энергии, ничтожно мало и не фиксируется экспериментально. Поэтому применительно к химическим реакциям может использоваться приведенная ниже формулировка данного закона.

Суммарные массы и энергия веществ, вступающих в реакцию, всегда равны суммарным массе и энергии продуктов реакции.

2. *Закон постоянства состава* был открыт в 1799г. французским химиком Жозефом Прустом. Данный закон утверждал, что состав любого соединения не зависит от способа и условий его получения. Соотношения между массами атомов элементов, входящих в состав данного соединения, также постоянны. В своих работах Пруст писал, что японская киноварь HgS имеет такой же состав, как испанская, оксиды серебра, полученные в Перу или в России, ничем не отличаются друг от друга.

Вещества с ковалентной связью, имеющие молекулярное строение, всегда подчиняются закону постоянства состава и получили название

стехиометрических или дальтони́дов. В современной редакции закон постоянства состава формулируется именно для таких веществ.

Закон постоянства состава: Всякое чистое вещество молекулярного строения независимо от способа его получения имеет постоянный качественный и количественный состав.

3. *Закон кратных соотношений* был впервые сформулирован в 1804г. английским ученым Джоном Дальтоном. Дальтон считал, что если два элемента взаимодействуют друг с другом с образованием соединения, то их количества соотносятся между собой как простые целые числа. Несмотря на то, что данный закон сыграл важную роль в утверждении атомно-молекулярной теории строения вещества, сегодня он используется мало. Более того, как и в случае рассмотренного ранее закона постоянства состава, его можно использовать только для веществ молекулярного строения.

Закон кратных соотношений: Если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

1.1.3 Закон эквивалентов

Закон эквивалентов был установлен Иеремией Рихтером в 1792-1802гг. на основе изучения реакций нейтрализации кислот и оснований и, вместе с рассмотренными выше количественными законами химии, составляет базу для стехиометрических расчетов. Сам же термин «эквивалент» в 1814г. предложил английский ученый Вильям Волластон, до этого использовался термин «пай» или «пайный вес». Прежде, чем сформулировать закон эквивалентов, введем некоторые определения.

Эквивалентом вещества (Э) называется такое его количество, которое взаимодействует с одним моль атомов водорода или замещает такое же количество моль атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентной массой вещества (M_Э) называется молярная масса одного эквивалента вещества. Зная химическое количество эквивалентов вещества (n_Э) и его эквивалентную массу (M_Э) можно рассчитать массу вещества (m):

$$m = n_{\text{Э}} \cdot M_{\text{Э}}. \quad (1.1.6)$$

Размерность эквивалентной массы – г/моль.

Для расчета эквивалентов и эквивалентных масс простых и сложных веществ также используются формулы, приведенные в табл. 1.1.1.

Таблица 1.1.1. Расчетные формулы для определения эквивалентов и эквивалентных масс

| Эквивалент (Э) | Эквивалентная масса (M _Э) | Обозначения |
|---------------------------------|---------------------------------------|---|
| <i>Простые вещества</i> | | |
| $\text{Э} = \frac{1}{\text{В}}$ | $M_{\text{Э}} = \frac{A_r}{\text{В}}$ | A _r – относительная атомная масса, В – валентность элемента |

| <i>Кислоты (в обменных реакциях)</i> | | |
|---|---|--|
| $\mathfrak{E} = \frac{1}{z(\text{H}^+)}$ | $M_{\mathfrak{E}} = \frac{M_r}{z(\text{H}^+)}$ | M_r – относительная молекулярная (формульная) масса, $z(\text{H}^+)$ – основность кислоты (количество ионов H^+ , способных замещаться на ионы металла) |
| <i>Основания (в обменных реакциях)</i> | | |
| $\mathfrak{E} = \frac{1}{z(\text{OH}^-)}$ | $M_{\mathfrak{E}} = \frac{M_r}{z(\text{OH}^-)}$ | M_r – относительная молекулярная (формульная) масса, $z(\text{OH}^-)$ – кислотность основания (количество ионов OH^- , способных замещаться на ионы кислотного остатка) |

Поскольку эквивалент и эквивалентная масса простых веществ зависят от их валентности, элементы, имеющие переменную валентность (Fe, S, Cu и др.) имеют и переменную эквивалентную массу. Постоянной эквивалентной массой обладают элементы, валентность которых постоянна, например, эквивалентная масса кислорода 8 г/моль, водорода – 1 г/моль.

Эквивалентная масса сложного вещества равна сумме эквивалентных масс составляющих его частей. Так, эквивалентная масса гидроксида равна сумме эквивалентных масс металла и гидроксильной группы, а эквивалентная масса соли равна сумме эквивалентных масс металла и кислотного остатка.

Эквивалентный объем газов ($V_{\mathfrak{E}}$) – это объем, который занимает один моль эквивалентов любого газообразного вещества. Рассчитать эквивалентный объем газа при нормальных условиях можно исходя из состава его водородного соединения. Например, при н.у. эквивалентный объем водорода составляет 11.2 дм³/моль, а кислорода 5.6 дм³/моль.

Закон эквивалентов: Массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам.

Закон эквивалентов выражается математической формулой:

$$\frac{m_{(1)}}{M_{\mathfrak{E}(1)}} = \frac{m_{(2)}}{M_{\mathfrak{E}(2)}}, \quad (1.1.7)$$

где $m_{(1)}$ и $m_{(2)}$ – массы первого и второго реагирующих веществ,

$M_{\mathfrak{E}(1)}$ и $M_{\mathfrak{E}(2)}$ – эквивалентные массы первого и второго реагирующих веществ соответственно.

Для газообразных веществ также можно использовать закон эквивалентов.

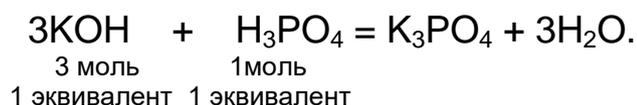
Закон эквивалентов для газообразных веществ: Объемы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным объемам.

$$\frac{V_{(1)}}{V_{\mathfrak{E}(1)}} = \frac{V_{(2)}}{V_{\mathfrak{E}(2)}}, \quad (1.1.8)$$

где $V_{(1)}$ и $V_{(2)}$ – объемы первого и второго реагирующих веществ,

$V_{\mathfrak{E}(1)}$ и $V_{\mathfrak{E}(2)}$ – эквивалентные объемы первого и второго реагирующих веществ соответственно.

Закон эквивалентов показывает, что количество эквивалентов реагирующих веществ в отличие от химического количества всегда одинаково:



В настоящее понятие эквивалента и эквивалентной массы используется очень редко, главным образом в аналитической химии и электрохимии.

1.2 Химическая термодинамика

1.2.1 Основные определения

Химическая термодинамика - это область химии, изучающая химические реакции, фазовые переходы, а также превращения энергии в различных химических процессах. Основной задачей химической термодинамики является ответ на вопросы: Может ли в данных условиях (при данной температуре и давлении) самопроизвольно протекать химическая реакция в результате смешения различных веществ? Какое количество энергии необходимо для протекания реакции или, наоборот, какое количество энергии выделится в результате реакции? Каким образом управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов?

При описании химических процессов с точки зрения химической термодинамики используется специальная терминология.

Термодинамической системой называют любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой границы раздела, в котором возможен массо- и теплообмен между его составными частями. Химическая система, в которой возможно протекание реакций является частным случаем термодинамической. Термодинамическая система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом ни энергией называется *изолированной*. Система, которая обменивается с окружающей средой энергией и не обменивается веществом, называется *закрытой*. Если же между системой и окружающей средой возможен и тепло- и массообмен, то такая система называется *открытой*.

Для описания термодинамической системы вводятся независимые величины, получившие названия *параметров состояния системы*. К параметрам состояния относятся давление (p), объем (V), температура (T), число молей (n). Параметры состояния связаны между собой в *уравнения состояния*. Примером уравнения состояния является уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$pV = nRT$$

Функцией состояния называется такая переменная характеристика системы, которая не зависит от предыстории системы и изменение которой при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от того, каким образом было произведено это изменение. Функциями состояния являются внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G).

Процессы, протекающие при постоянном объеме ($V=\text{const}$) называются *изохорными*. Процессы, протекающие при постоянном давлении ($p=\text{const}$)

называются *изобарными*. Процессы, протекающие при постоянной температуре ($T=\text{const}$) называются *изотермическими*.

Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Теоретическую основу химической термодинамики составляют три основных закона, получивших название трех начал термодинамики.

1.2.2 Первое начало термодинамики.

Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия

Каждая термодинамическая система обладает определенной внутренней энергией. Внутренняя энергия является функцией состояния и складывается из кинетической энергии движения и энергии взаимодействия составляющих систему частиц (молекул, ионов, атомов, ядер, электронов). Количественный учет всех составляющих внутренней энергии невозможен, но для термодинамического анализа системы необходимо знать лишь изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Энергетический эффект химической реакции обусловлен изменением внутренней энергии, которое выражается в том, что, во-первых, в ходе реакции выделяется или поглощается теплота, во-вторых, системой совершается работа.

Первое начало термодинамики утверждает, что сумма изменения внутренней энергии (ΔU) и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте (Q):

$$Q = \Delta U + A.$$

Первое начало термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики к конкретным процессам. Пусть имеется термодинамическая система, переходящая при постоянном давлении p (изобарный процесс) из состояния 1, характеризующегося объемом V_1 в состояние 2, характеризующееся объемом V_2 . Работа, совершаемая системой, будет равна произведению давления на изменение объема ΔV :

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1).$$

Исходя из первого начала термодинамики тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (Q_p):

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Введем обозначение $U + pV \equiv H$, тогда:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Величина H называется *энтальпией*. Таким образом, в изобарных процессах тепловой эффект химической реакции равен изменению энтальпии.

Тепловым эффектом химической реакции или изменением энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H_{x.p.}$) называется изменение энергии при изобарном переходе определенного числа молей исходных веществ в

соответствующее число молей продуктов реакции, выраженное в единицах тепловой энергии - джоулях.

В случае изохорного процесса, проходящего при постоянном объеме ($V = \text{const}$), переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство:

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Поэтому в изохорных процессах тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы.

В химической термодинамике теплота, отданная системой во внешнюю среду, считается отрицательной. Поэтому для *экзотермических* реакций, которые идут с *выделением* теплоты, $\Delta H < 0$, а для *эндотермических реакций*, которые идут с *поглощением* теплоты, $\Delta H > 0$.

1.2.3 Стандартное состояние

В химической термодинамике *стандартным состоянием* называется состояние системы, выбираемое как точка отсчета при оценке термодинамических величин. Необходимость выбора стандартного состояния обусловлена тем, что в рамках химической термодинамики не могут быть рассчитаны абсолютные значения энергий Гиббса, энтальпий и других термодинамических функций для данного вещества. Возможен лишь расчет относительных значений этих величин в данном состоянии по сравнению с их значением в стандартном состоянии. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют *стандартными* и обозначают нулем в верхнем индексе, например ΔH° , ΔG° , S° .

Стандартное состояние характеризуется *стандартными условиями*. Комиссия по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) в 1975 году определила в качестве основного стандартного состояния:

– для *газообразных веществ* - чистое вещество в состоянии идеального газа с давлением $p^\circ = 1 \text{ атм}$ ($1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$) при температуре $T^\circ = 298.15 \text{ К}$;

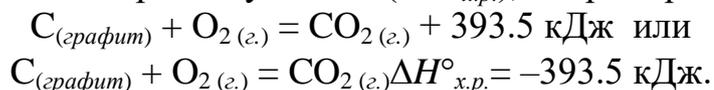
– для *твердых веществ* - чистое вещество, находящееся под внешним давлением $p^\circ = 1 \text{ атм}$ ($1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$) при температуре $T^\circ = 298.15 \text{ К}$.

В качестве стандартного состояния для простых веществ принимают устойчивое фазовое и химическое состояние элемента при данной температуре. Например, для углерода, способного существовать в нескольких аллотропных модификациях, стандартным состоянием будет являться углерод в форме графита. Исключением из данного правила являются фосфор и олово, для которых в справочниках приводятся данные по наиболее доступным модификациям, т.е. по белому фосфору и белому олову.

1.2.4 Термохимические расчеты. Закон Гесса

Для расчета теплового эффекта химических реакций используют *термохимические уравнения*, в которых обязательно указывается агрегатное

состояние реагирующих веществ и продуктов реакции: (г.) - газ, (ж.) - жидкость, (тв.) - твердое (кристаллическое) вещество. Для твердых веществ указывается их полиморфная модификация: $C_{(графит)}$, $C_{(алмаз)}$ и т.д. Для веществ, участвующих в реакциях в водных растворах, указывается индекс (aq.). В термохимических уравнениях также обязательно указывается тепловой эффект (Q) или изменение энтальпии химической реакции ($\Delta H_{x.p.}^\circ$), рассчитанные для стандартных условий ($\Delta H_{x.p.}^\circ$), например:



При использовании разных форм записи термохимических уравнений следует учесть, что $Q = -\Delta H_{x.p.}$

Первым важнейшим законом термохимии явился закон Лавуазье-Лапласа (1783г.), согласно которому: *тепловые эффекты химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлении равны по величине и противоположны по знаку*, например:



Однако основу всех термохимических расчетов составляет закон Гесса (1840г.): *тепловой эффект химической реакции, протекающей либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме, зависит только от состояния исходных и конечных веществ (продуктов реакции) и не зависит от пути протекания, т.е. числа и последовательности промежуточных стадий, причем температура исходных и конечных веществ должна быть одинакова.*

Закон Гесса, отражающий свойство энтальпии, как функции состояния, позволяет комбинировать термохимические уравнения между собой с целью получения необходимой реакции. Для упрощения термохимических расчетов используется понятие энтальпии образования сложного вещества из простых веществ.

Энтальпией образования сложного вещества из простых веществ называется изменение энтальпии в реакции образования данного вещества из простых веществ в стандартных состояниях, отнесенный к одному молю получающегося вещества. Энтальпию образования обычно относят к стандартным условиям, называют *стандартной энтальпией образования* и обозначают $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Стандартная энтальпия образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой в стандартных условиях аллотропной модификации, принята равной нулю.

Значения стандартных энтальпий образования различных веществ определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. Общепринятая размерность стандартных энтальпий образования – кДж/моль.

Закон Гесса имеет важное следствие, согласно которому, *тепловой эффект химической реакции представляет собой разность между суммой*

стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum (n \cdot \Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f H_{298}^\circ)_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.2.5 Энтропия. Второе и третье начала термодинамики

Любой химический процесс можно представить как совокупность двух явлений: во-первых, передачи энергии, во-вторых, изменения упорядоченности во взаимном расположении частиц. Термодинамическая функция, которая отвечает за изменение упорядоченности частиц получила название *энтропии* (S).

Энтропия – мера неупорядоченности системы. Энтропия пропорциональна логарифму термодинамической вероятности системы (W):

$$S = k \ln W,$$

где k – постоянная Больцмана. Под термодинамической вероятностью понимают число способов, которым может быть реализовано данное состояние системы.

При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), при переходе системы из менее упорядоченного в более упорядоченное состояние энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

Второе начало термодинамики утверждает, что *в изолированной системе самопроизвольно протекают только такие процессы, которые ведут к увеличению неупорядоченности системы, т.е. к росту энтропии*. Основным смыслом этого закона состоит в том, что в любой изолированной системе с течением времени происходит постоянное возрастание степени беспорядка, а, значит, и рост энтропии.

В закрытых термодинамических системах возможны химические реакции, которые протекают с уменьшением энтропии, т.е. $\Delta S_{x.p.} < 0$. Однако это не противоречит второму началу термодинамики, поскольку полное изменение энтропии ($\Delta S_{\text{полн.}}$) в ходе любого процесса состоит из изменения энтропии в термодинамической системе ($\Delta S_{\text{сист.}}$) и изменения энтропии в окружающей среде ($\Delta S_{\text{окр. среды}}$):

$$\Delta S_{\text{полн.}} = \Delta S_{\text{сист.}} + \Delta S_{\text{окр. среды}}.$$

Поэтому, если для какой-либо химической реакции $\Delta S_{x.p.} < 0$, значит в ходе ее происходит значительное увеличение энтропии окружающей среды и суммарное изменение энтропии все равно будет больше 0.

Поскольку энтропия вещества является мерой беспорядка, то очевидно, что наименьшей энтропией будут обладать кристаллические вещества. Действительно, в кристаллах молекулы атомы или ионы расположены в узлах кристаллической решетки в строго определенном порядке.

Третье начало термодинамики (*постулат Планка*) утверждает, что *энтропия идеального кристалла простого вещества при абсолютном нуле*

(0 К) равна нулю. Энтродия идеального кристалла сложного вещества при абсолютном нуле также принимается равной нулю.

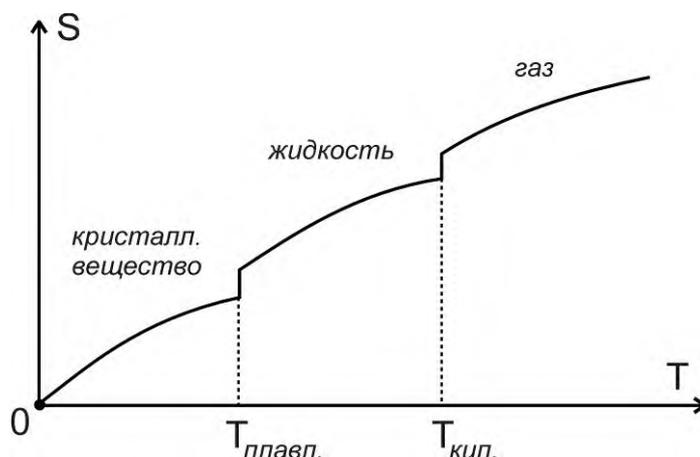


Рисунок 1.2.1 Изменение энтропии от температуры

Рассмотрим изменение энтропии от температуры (рис. 1.2.1). При 0 К согласно третьему началу термодинамики $S = 0$. При повышении температуры молекулы, атомы или ионы, расположенные в узлах кристаллической решетки, начинают совершать колебания относительно положения равновесия. Причем, чем выше температура, тем больше интенсивность колебаний, и, следовательно, выше энтропия. При достижении некоторой критической температуры (температуры плавления) колебания становятся настолько сильными, что кристаллическая решетка разрушается, и вещество плавится. Это сопровождается скачкообразным увеличением энтропии. При переходе от кристаллического вещества к жидкости происходит разупорядочение структуры вещества, поэтому энтропия жидкостей больше энтропии кристаллических веществ. При дальнейшем нагревании происходит увеличение кинетической энергии частиц жидкости, что сопровождается постепенным увеличением энтропии. В какой-то момент времени, соответствующий температуре кипения, энергия всех частиц жидкости увеличивается настолько, что они становятся способными преодолеть силы взаимного притяжения. Жидкость закипает, т.е. переходит в газообразное состояние. Энтропия при этом снова скачкообразно увеличивается. В газах частицы находятся на значительном удалении друг от друга и лишь незначительно взаимодействуют между собой, пребывая в непрерывном хаотическом тепловом движении. По этой причине энтропия газов максимальна:

$$S_{(тв.)} < S_{(жс.)} < S_{(г.)}$$

Каждое вещество характеризуется стандартной энтропией S°_{298} — энтропией 1 моль вещества в его стандартном состоянии при 298,15 К и давлении 1 атмосфера ($1.01 \cdot 10^5$ Па). Значения стандартной энтропии определяются экспериментально или рассчитываются теоретически и заносятся в химические справочники. Значения энтропии имеют размерность Дж/моль·К. *Стандартные энтропии простых веществ не равны нулю!*

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ по формуле:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \sum (n \cdot S_{298}^\circ)_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot S_{298}^\circ)_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.2.6 Энергия Гиббса

Протекание любой химической реакции определяется двумя факторами. Первый фактор – энтальпийный (ΔH) – определяет изменение энергии системы. Второй фактор – энтропийный ($T\Delta S$) – определяет изменение неупорядоченности системы. Таким образом, протеканию химической реакции способствует уменьшение энергии системы и переход ее в более неупорядоченное состояние.

Для учета энтальпийного и энтропийного факторов в химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, в термодинамике была введена новая функция - изобарно-изотермический потенциал или *энергия Гиббса* (G). Энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией уравнением Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В любой закрытой системе при постоянном давлении и температуре возможен только такой самопроизвольный процесс, который ведет к уменьшению энергии Гиббса. Следовательно условием принципиальной возможности химической реакции является неравенство:

$$\Delta G_{x.p.} < 0.$$

В случае, когда $\Delta G_{x.p.} > 0$, самопроизвольное протекание реакции невозможно. Если $\Delta G_{x.p.} = 0$, система находится в состоянии химического равновесия.

Вклад энтропийного и энтальпийного факторов значительно зависит от температуры.

При низких температурах $T \rightarrow 0$, следовательно $T\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta G \approx \Delta H$. Доминирующим становится энтальпийный фактор, поэтому при низких температурах, как правило, самопроизвольно протекают экзотермические реакции ($\Delta H_{x.p.} < 0$).

При высоких температурах $T \rightarrow \infty$, следовательно $|T\Delta S| \gg |\Delta H|$ и $\Delta G \approx -T\Delta S$. Доминирующим становится энтропийный фактор, поэтому при высоких температурах, как правило, самопроизвольно протекают реакции, ведущие к увеличению энтропии ($\Delta S_{x.p.} > 0$).

Таким образом при анализе возможности самопроизвольного протекания химической реакции необходим одновременный учет энтальпийного и энтропийного факторов (таблица 1.2.1).

В термодинамических расчетах широко используется понятие стандартной энергии Гиббса образования вещества. *Стандартной энергией Гиббса образования сложного вещества* называется изменение энергии

Гиббса при образовании 1 моль данного соединения из простых веществ при стандартных условиях. Данную величину принято обозначать $\Delta_f G^\circ_{298}$, а размерность выразить в кДж/моль.

Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в стандартных условиях фазовом состоянии, равна нулю.

Таблица 1.2.1 Учет энтальпийного и энтропийного факторов при оценке возможности самопроизвольного протекания реакции.

| Знак изменения функции | | | Возможность протекания химической реакции | Пример химической реакции |
|------------------------|--------------|----------------------|--|---|
| $\Delta_r H$ | $\Delta_r S$ | $\Delta_r G$ | | |
| - <0 | + >0 | - <0 | Реакция возможна в любом интервале температур | $C_3H_8_{(г)} + 5O_2_{(г)} = 3CO_2_{(г)} + 4H_2O_{(г)}$ |
| + >0 | - <0 | + >0 | Реакция невозможна в любом интервале температур | $2Sb_{(тв)} + 3H_2_{(г)} = 2SbH_3_{(г)}$ |
| - <0 | - <0 | \pm > или <0 | Реакция возможна лишь при низких температурах, когда $ \Delta H > T\Delta S $ | $2H_2_{(г)} + O_2_{(г)} = 2H_2O_{(г)}$ |
| + >0 | + >0 | \pm > или <0 | Реакция возможна лишь при высоких температурах, когда $ \Delta H < T\Delta S $ | $H_2_{(г)} + I_2_{(г)} = 2HI_{(г)}$ |

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать как разность между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ по формуле:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum(n \cdot \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{продуктов}} - \sum(n \cdot \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

1.3 Химическая кинетика

1.3.1 Скорость химической реакции

Химическая кинетика - раздел физической химии, изучающий скорости и механизмы протекания химических реакций. Основной задачей химической кинетики является построение математической модели химической реакции (расчет скорости и определение кинетических кривых, т.е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени) для выбора оптимальных условий ее осуществления.

Основным понятием химической кинетики является скорость химической реакции. *Скорость химической реакции* равна числу взаимодействий между частицами реагирующих веществ, приводящих к образованию продуктов реакции, в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

Гомогенной реакцией называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе), например, реакции в водных растворах или реакции между газообразными веществами. *Гетерогенные* реакции протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Скорость химической реакции также показывает скорость, с которой образуются продукты, либо скорость, с которой расходуются реагенты при протекании химической реакции. Так как скорость реакции может изменяться с течением времени, то следует различать *среднюю* и *мгновенную* (истинную) скорости реакции.

Средняя скорость реакции v в интервале времени от τ_1 до τ_2 определяется соотношением:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (1.3.1)$$

где c_1 и c_2 молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени τ_1 и τ_2 соответственно. Знак « \rightarrow » перед дробью относится к концентрации исходных веществ, поскольку с течением времени их концентрация уменьшается (вещества расходуются), а знак « $+$ » - к концентрации продуктов реакции, так как с течением времени их концентрации повышаются (вещества образуются).

Истинная скорость реакции v_τ - скорость реакции в данный момент времени. Она определяется первой производной концентрации по времени:

$$v_\tau = dc / d\tau, \quad (1.3.2)$$

и показывает изменение концентрации dc за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$. В дальнейшем в данных методических указаниях под скоростью химической реакции мы будем понимать истинную скорость.

1.3.2 Влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

На скорость химической реакции оказывает влияние различные факторы, к важнейшим из которых относятся:

- природа реагирующих веществ;
- концентрация реагирующих веществ;
- давление (для реакций, идущих с участием газов);
- площадь реакционной поверхности (для гетерогенных реакций);
- температура;
- внешнее воздействие на систему (световое или ионизирующее излучение; механическое воздействие; ультразвук и т.д.);
- присутствие катализатора или ингибитора.

Поскольку химическая реакция происходит только при столкновении частиц реагентов, определяющую роль играет их строение и характер химических связей, а также свойства образующихся веществ. Поэтому реакционная способность, а соответственно и скорость химической реакции даже в ряду одноподобных соединений сильно отличается. Примером может служить взаимодействие между водородом и галогенами (элементами VII

группы – фтором, хлором, бромом, йодом, астатом). Если реакция между фтором и водородом протекает необратимо при температурах близких к абсолютному нулю даже в темноте, то для взаимодействия йода и водорода требуется не только высокая температура, но и наличие катализатора. Причем даже в этих условиях реакция протекает обратимо.

1.3.3 Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции. Закон действующих масс

С увеличением концентрации реагентов (числа частиц в единице объема или на единице площади поверхности) чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ, и, по этой причине, скорость реакции возрастает.

В химической кинетике принято различать *простые* и *сложные* реакции. *Простыми (элементарными)* реакциями называются реакции, протекающие в одну стадию. *Сложными* реакциями называются процессы, имеющие сложный механизм и протекающие в несколько стадий, т.е. состоящие из некоторой последовательности элементарных реакций.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для элементарных реакций определяется по основному закону химической кинетики – *закону действующих масс*, открытому норвежскими учеными Като Гульдбергом и Петером Вааге в 1867 году. Закон формулируется следующим образом:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Таким образом, для некоторой реакции, записанной в общем виде:



в соответствии с законом действующих масс скорость выражается соотношением:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (1.3.4)$$

где $[A]$ и $[B]$ - молярные концентрации реагирующих веществ А и В соответственно; а и b - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k - константа скорости реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*.

Константа скорости реакции k численно равна скорости реакции при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ или каждая в отдельности концентрация равны 1 моль/л (т.е. $k = v$, если $[A]^a = 1$ и $[B]^b = 1$). Такой физический смысл константы скорости указывает на то, что ее величина должна зависеть от всех тех факторов, которые влияют на скорость реакции, за исключением изменения концентрации реагирующих веществ. Поэтому константа скорости в отличие от скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ! Численное значение константы скорости реакции зависит от выбора единиц времени и

концентрации. Константа скорости - величина, имеющая размерность, которая определяется кинетическим уравнением химической реакции.

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в кинетическое уравнение *не входит!*

Для гомогенных химических реакций в газовых смесях скорость химической реакции может быть выражена не только через молярные концентрации веществ, но и через парциальные давления компонентов.

Парциальным давлением (p_i) газа в газовой смеси называют давление, которое бы оказывал этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры. Согласно *закону Дальтона* общее давление газовой смеси, состоящей из идеальных газов, равно сумме парциальных давлений каждого газа:

$$p = \sum p_i. \quad (1.3.5)$$

Закон действующих масс, записанный для реакции (1.3.3) через парциальные давления будет иметь вид:

$$v = k_p \cdot p_A^a \cdot p_B^b, \quad (1.3.6)$$

где p_A и p_B парциальные давления веществ А и В соответственно, а и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k_p – константа скорости химической реакции, выраженная через парциальные давления.

1.3.4 Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса

Скорость химической реакции в очень сильной степени зависит от температуры. Для реакций, протекающих при обычных температурах (0 - 100°C) зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*:

При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 – 4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить в виде формулы:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{10^{t_2 - t_1}}, \quad (1.3.7)$$

где v_1 и v_2 – скорость реакции соответственно при температурах t_1 и t_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C.

Правило Вант-Гоффа имеет ограниченную применимость. Так, результаты, полученные с его помощью, не соответствуют экспериментальным данным для реакций, протекающих при очень высоких и очень низких температурах.

Для точного расчета зависимости скорости химической реакции температуры в 1889 году шведским ученым Сванте Аррениусом была предложена *теория активных столкновений*, являющейся продолжением

кинетической теории газов. Теория активных столкновений основывается на трех основных положениях:

– химическая реакция протекает только в результате столкновения частиц реагирующих веществ;

– каждое столкновение может приводить к реакции только в том случае. Если его энергия превосходит некоторую минимальную энергию;

– каждое столкновение приводит к реакции только в том случае, если сталкивающиеся частицы определенным образом ориентированы друг по отношению к другу.

На основании данной теории было выведено уравнение, показывающее зависимость константы скорости химической реакции от температуры, получившее название *уравнения Аррениуса*:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}, \quad (1.3.8)$$

где P – *стерический* фактор, характеризующий вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении; может принимать значения от 0 до 1; Z – число эффективных столкновений частиц реагентов в единицу времени в единице реакционного объема (или на единице реакционной поверхности); e – основание натуральных логарифмов ($e = 2,718\dots$); E_A – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж / моль·К); T – температура.

Энергия активации (E_A) является важнейшей энергетической характеристикой химической реакции. Она определяется как энергия, которую надо сообщить частицам реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, т.е. реакционноспособные. Фактически энергия активации является той минимальной энергией, которой должны обладать частицы реагирующих веществ, чтобы при столкновении между ними произошла химическая реакция. Энергия активации практически не зависит от температуры и определяется природой реагирующих веществ. Для большинства химических реакций E_A меньше энергии наименее прочной связи в частицах реагирующих веществ и находится в пределах от 40 до 400 кДж/моль. Однако существуют реакции, протекающие с нулевой энергией активации.

Часто в уравнении (1.3.8) два множителя P и Z объединяют вместе в *предэкспоненциальный* множитель A :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (1.3.9).$$

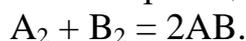
1.3.5 Теория переходного состояния. Энергетические диаграммы

Несмотря на ряд достоинств, теория активных столкновений, рассмотренная в предыдущей главе, обладает некоторыми недостатками. Так, она не объясняет влияние на скорость химической реакции природы растворителя, давления, добавок инертных газов и т.д. В значительной степени эти недостатки учтены в *теории переходного состояния*. Данная теория разработана в 1935 году американским ученым Генри Эйрингом и

английским ученым Майклом Поляни. Теория переходного состояния основывается на тех же принципах, что теория активных столкновений. Однако, в отличие от нее, считается, что химическая реакция взаимодействия между молекулами протекает не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. При этом происходит постепенная перестройка химических связей, при котором начальная конфигурация атомов в исходных молекулах переходит в конечную у продуктов реакции при непрерывном изменении межатомных расстояний.

Путь перехода от частиц реагирующих веществ к частицам продуктов реакции по поверхности потенциальной энергии называется *координатой реакции*.

Рассмотрим механизм химической реакции



При сближении реагирующих молекул начинается взаимодействие между ними, в результате которого химические связи $A-A$ и $B-B$ постепенно ослабевают. Одновременно начинают формироваться новые химические связи $A-B$ и $B-A$, которые постепенно усиливаются. В какой-то момент времени в системе образуется комплекс, состоящий из двух реагирующих молекул и имеющий характерные черты, как исходных молекул, так и будущих продуктов реакции ($A_2B_2^\ddagger$). Такой комплекс называется *активированным*. Активированный комплекс ни в коем случае не является стабильной молекулой или каким-либо промежуточным соединением, его энергия максимальна, он не может существовать продолжительное время и распадается либо на исходные молекулы, либо на продукты реакции. В этом случае связи $A-B$ и $B-A$ становятся полноценными, а связи $A-A$ и $B-B$ – разрываются (рис. 1.3.1).

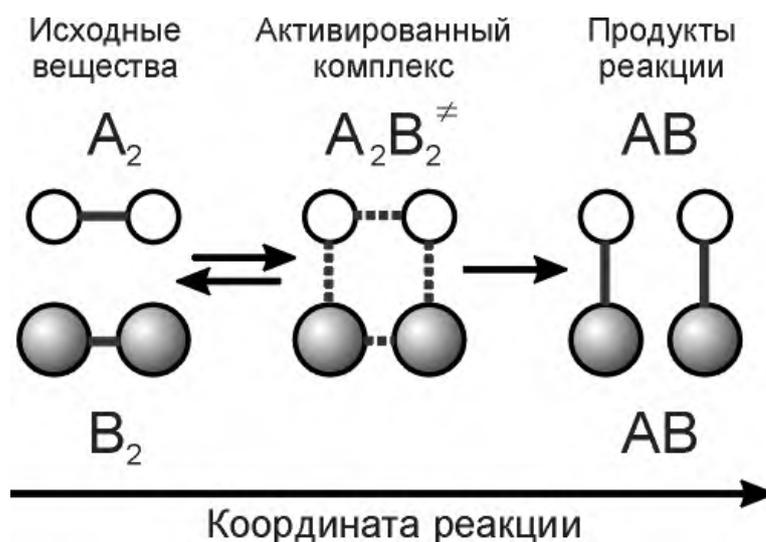


Рисунок 1.3.1 Схема перестройки химических связей в ходе реакции.

Если построить график изменения потенциальной энергии вдоль координаты реакции можно получить *энергетические диаграммы* (рис. 1.3.2).

При этом возможно два случая. В случае, когда потенциальная энергия исходных веществ выше энергии продуктов, в ходе химической реакции данная разница в энергии выделяется в форме теплоты (экзотермическая реакция, $\Delta H < 0$). Если же потенциальная энергия исходных веществ ниже энергии продуктов, нужна дополнительная теплота, чтобы данную разницу в энергии компенсировать (эндотермическая реакция, $\Delta H > 0$).

Кроме того, энергетические диаграммы поясняют физический смысл энергии активации. В теории переходного состояния E_A является энергетическим барьером, который система должна преодолеть, чтобы перейти от исходных веществ к продуктам реакции. Именно из-за высокого значения энергии активации в нормальных условиях практически не идут многие реакции, которые могут протекать самопроизвольно ($\Delta G < 0$).

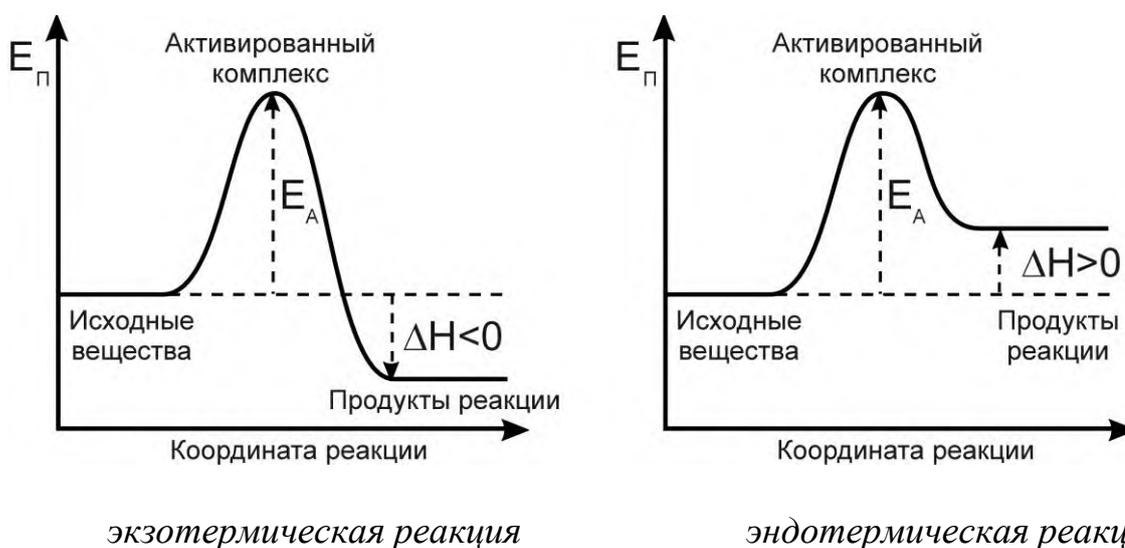


Рисунок 1.3.2 Энергетические диаграммы простых реакций

1.3.6 Катализ

Катализом называют явление изменения скорости реакции, происходящее под действием некоторых веществ, называемых катализаторами. *Катализатор* – вещество, которое повышает скорость химической реакции, но само не расходуется в этом процессе.

Каждый катализатор характеризуется *селективностью*, т.е. способностью ускорять только одну реакцию из нескольких возможных, и *активностью*, т.е. величиной, показывающей, во сколько раз катализатор увеличивает скорость процесса.

Все каталитические процессы можно подразделить на три типа: *гетерогенные, гомогенные и ферментативные*.

Гетерогенный катализ протекает в том случае, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах, т.е. катализатор представляет собой самостоятельную фазу. Все гетерогенные процессы происходят на поверхности раздела фаз. Больше всего изучены те гетерогенные процессы, при которых молекулы газов реагируют с

поверхностью твердого тела. При гетерогенном катализе на твердой поверхности определяющую роль играют процессы адсорбции.

Гомогенный катализ осуществляется, когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, например, в составе раствора.

Рассмотрим механизм гомогенной каталитической химической реакции. Пусть необходимо увеличить скорость превращения веществ А и В в вещество С:



При добавлении в систему катализатора механизм реакции изменяется, и на первой стадии происходит взаимодействие вещества А с катализатором К с образованием неустойчивого химического соединения АК:



Затем вещество АК взаимодействует с веществом В с образованием требуемого продукта реакции С и с регенерацией катализатора К:



Как видно, если суммировать две стадии каталитического процесса, то результирующая реакция будет полностью соответствовать требуемому процессу. Однако механизм реакции изменится, и, вместо одной медленной реакции, он будет включать в себя две быстрые стадии химического превращения.

Так как изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции (ΔG) является функцией состояния и не зависит от пути протекания реакции, а определяется только состоянием исходных веществ и продуктов реакции, справедливо равенство:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3.$$

Таким образом, *катализатор не влияет на величину ΔG химической реакции!*

Поскольку, в присутствии катализатора изменяется механизм химической реакции, изменяется и ее энергетическая диаграмма (рис. 1.3.3). Если исходную реакцию, которая проводится без катализатора, характеризует некоторая энергия активации E_{A1} , то каждая стадия каталитической реакции имеет свою энергию активации, обозначенные на диаграмме E_{A2} и E_{A3} соответственно. Причем энергия активации каталитической реакции меньше, чем у реакции без катализатора. Следовательно, *катализатор уменьшает энергию активации химической реакции.*

Важной разновидностью катализа является *ферментативный* катализ, протекающий под действием ферментов. *Ферменты (энзимы)* - это белковые молекулы, которые катализируют химические реакции в биологических системах. Ферменты обеспечивают нормальное функционирование живых

организмов. Без их действия большинство биохимических реакций либо протекает слишком медленно, либо не протекает вообще. Ферменты обладают самыми большими среди всех известных катализаторов селективностью и активностью (порядка $10^4 - 10^7$ раз). Большинство ферментов активны только в узком интервале рН 4 – 9 и температур 273 – 279 К.

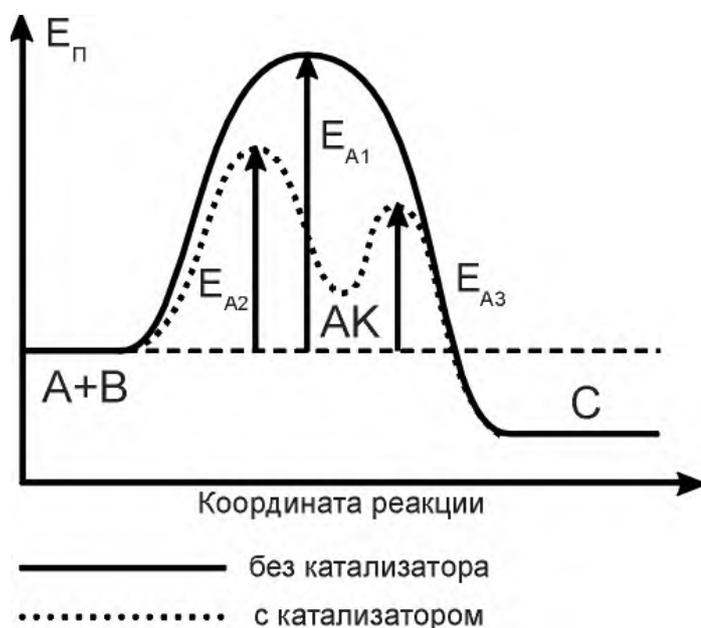


Рисунок 1.3.3 Энергетическая диаграмма каталитической реакции

Реакции, которые каталитически ускоряются продуктами, получаемыми в этой же реакции, называют *автокаталитическими* (самоускоряющимися). Автокаталитические реакции вначале протекают медленно, но по мере образования продуктов скорость их возрастает.

Помимо катализаторов существуют и такие вещества, уменьшающие скорость нежелательных химических реакций, которые называются *ингибиторами*. В отличие от катализаторов, ингибиторы не изменяют энергию активации. Ингибиторы препятствуют обычному пути протекания химической реакции, вступая в реакцию с какими-либо промежуточными продуктами с образованием прочных соединений, либо блокируют активные центры катализатора.

Каталитические процессы имеют огромное значение в современной химической промышленности. Практически все основные крупнотоннажные химические производства основаны на применении катализаторов, в том числе синтез аммиака, серной и азотной кислоты, полипропилена, синтетического каучука, анилина, уксусной кислоты, гидрогенизация жиров. Мощность основных каталитических процессов нефтепереработки – крекинга, гидроочистки, риформинга, изомеризации – достигает сотен миллионов тонн, позволяя получать высококачественное моторное топливо и другие продукты с высоким выходом.

1.3.7 Обратимые химические реакции. Химическое равновесие

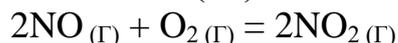
Обратимые реакции – химические реакции, протекающие при данных условиях одновременно в двух противоположных (прямом и обратном) направлениях:

— *прямая реакция* →

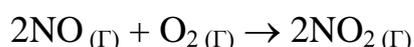


← *обратная реакция* —

Рассмотрим обратимую химическую реакцию окисления оксида азота (II) кислородом воздуха в оксид азота (IV):



Первоначально в системе присутствуют только исходные вещества, их концентрация максимальна, соответственно максимальной будет и скорость прямой реакции:



$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]. \quad (1.3.10).$$

По мере образования NO_2 исходные вещества расходуются, их концентрация падает, и скорость прямой реакции уменьшается.

Поскольку NO_2 не является в условиях реакции стабильной молекулой, то начинается постепенный распад этого вещества на исходные по обратной реакции. Причем скорость обратной реакции в первоначальный момент времени равна 0 (NO_2 в системе нет), а затем эта скорость постепенно увеличивается:



$$\bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (1.3.11).$$

В определенный момент времени скорость прямой и обратной реакций станет равной (рис. 1.3.4). В этот момент в системе наступит *химическое равновесие*. Сколько NO_2 образуется по прямой реакции, столько же NO и O_2 образуется по обратной, поэтому концентрации веществ перестанут изменяться и станут постоянными.

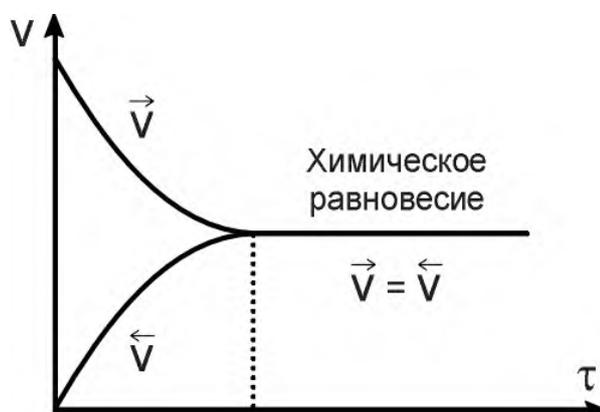


Рисунок 1.3.4. Зависимость скорости прямой и обратной реакции от времени.

Особенностью химического равновесия является его *динамический* характер, т.е. неизменность концентрации веществ во времени является *не* следствием прекращения химических реакций в системе, а результатом *взаимной компенсации* прямой и обратной реакции.

Поскольку $\bar{v} = \bar{v}$, можно записать:

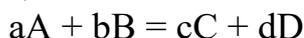
$$\bar{k} \cdot [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = \bar{k} \cdot [\text{NO}_2]^2. \quad (1.3.12).$$

Отсюда:

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = K. \quad (1.3.13).$$

Так как константы скорости прямой и обратной реакции являются величинами постоянными, то и их отношение является постоянной величиной и называется *константой равновесия химической реакции* (K).

В общем случае для реакции:



выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (1.3.14).$$

Константа равновесия представляет собой отношение произведения молярных концентраций продуктов реакции к произведению молярных концентраций исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Константа равновесия является главной характеристикой процесса равновесия. Ее величина зависит от температуры и природы реагирующих веществ и определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше константа равновесия, тем больше равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов прямой реакции.

Для химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ, константу химического равновесия можно выразить через парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_C^c \cdot p_D^d}. \quad (1.3.15).$$

Константа химического равновесия, выраженная через парциальные давления веществ, связана с константой равновесия, выраженной через молярные концентрации, соотношением:

$$K_p = K \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}, \quad (1.3.16)$$

где Δn – изменение количества молей газообразных веществ в химической реакции: $\Delta n = (c + d) - (a + b)$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Величину константы равновесия можно определить, зная изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции (ΔG) по уравнению:

$$\Delta G = - R \cdot T (\ln K_p). \quad (1.3.17).$$

Для гетерогенных реакций концентрация твердой фазы в выражение для константы равновесия не входит.

1.3.8 Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Переход химической системы из одного равновесного состояния в другое называется *смещением (сдвигом) равновесия*. В силу динамического характера химического равновесия оно оказывается чувствительным к внешним условиям и способно реагировать на их изменение.

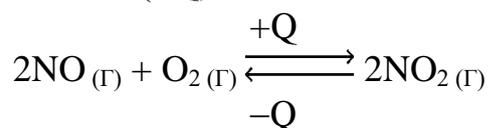
Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется правилом, впервые сформулированным французским химиком и металловедом Анри Луи Ле Шателье в 1884 году и названным в его честь *принципом Ле Шателье*:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.

Существует три основных параметра, изменяя которые, можно смещать химическое равновесие. Это – температура, давление и концентрация. Рассмотрим их влияние на примере равновесной реакции:



1) *Влияние температуры.* Поскольку для данной реакции $\Delta H^\circ < 0$, следовательно, прямая реакция идет с выделением тепла (+Q), а обратная реакция – с поглощением тепла (-Q):



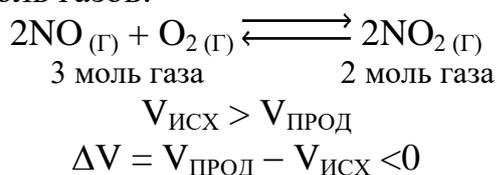
При повышении температуры, т.е. при внесении в систему дополнительной энергии, равновесие смещается в сторону обратной эндотермической реакции, которая этот избыток энергии расходует. При уменьшении температуры, наоборот, равновесие смещается в сторону той реакции, которая идет с выделением тепла, чтобы оно компенсировало охлаждение, т.е. равновесие смещается в сторону прямой реакции.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, идущей с поглощением энергии.

При понижении температуры равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением энергии.

2) *Влияние объема.* При повышении давления в большей степени возрастает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема ($\Delta V < 0$). При понижении давления ускоряется реакция, протекающая с увеличением объема ($\Delta V > 0$).

При протекании рассматриваемой реакции из 3 моль газообразных веществ образуется 2 моль газов:



Поэтому при повышении давления равновесие смещается в сторону меньшего объема системы, т.е. продуктов реакции. При понижении давления смещение равновесия происходит в сторону исходных веществ, занимающих больший объем.

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ.

При понижении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с образованием большего количества молей газообразных веществ.

3) *Влияние концентрации.* При повышении концентрации возрастает скорость реакции, по которой вводимое вещество расходуется. Действительно при внесении в систему дополнительного количества кислорода система «расходует» его на протекание прямой реакции. При понижении концентрации O_2 этот недостаток компенсируется путем распада продукта реакции (NO_2) на исходные вещества.

При повышении концентрации исходных веществ или понижении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону прямой реакции.

При понижении концентрации исходных веществ или повышении концентрации продуктов равновесие смещается в сторону обратной реакции.

Введение катализатора в систему не влияет на смещение положения химического равновесия, поскольку катализатор одинаково увеличивает скорость как прямой, так и обратной реакции.

1.4 Растворы

1.4.1 Основные понятия

Раствором называется термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или большего числа компонентов.

Составными частями раствора являются растворитель и растворенное вещество. Компонент, в среде которого равномерно распределено растворенное вещество, называется растворителем. Агрегатное состояние растворителя при образовании раствора не изменяется. Если раствор состоит из двух жидких веществ, способных неограниченно смешиваться между собой, понятия растворитель и растворенное вещество трудно разграничить. Растворителем в этом случае считается компонент, которого больше.

Для выражения состава раствора используют отношение массы (или количества) растворенного вещества к массе (или объему) раствора (или растворителя).

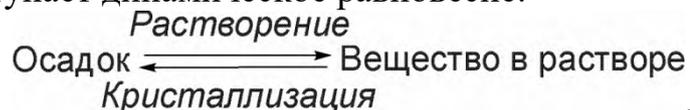
Растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы.

Растворы с размером частиц менее 10^{-9} м называются *истинными* растворами. Они состоят из молекул, атомов или ионов растворенного вещества и растворителя. Данные растворы представляют собой гомогенные системы, внутри которых отсутствуют поверхности раздела. Все части истинного раствора однородны по составу и свойствам.

Истинные растворы следует отличать от гетерогенных систем: коллоидных растворов и суспензий/эмульсий. Коллоидные растворы (размер частиц от 10^{-9} м до 10^{-7} м) образуют вещества с очень большими молекулами - макромолекулами (белки, синтетические полимеры и т.д.) или агрегаты ионов или молекул малорастворимых соединений. Суспензии и эмульсии являются грубодисперсными системами (размер частиц более 10^{-7} м) и представляют собой взвесь твердого вещества в жидкости, либо одного жидкого вещества в другом соответственно. В отличие от истинных растворов частицы растворенных веществ в гетерогенных системах можно наблюдать с помощью оптических методов (микроскопия), а в ряде грубодисперсных систем и визуально. В дальнейшем в данном методическом руководстве под термином “растворы” следует понимать только истинные растворы.

1.4.2 Процесс растворения. Строение растворов

Растворение твердых веществ в жидкостях можно представить следующим образом. Под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются молекулы или ионы и в результате диффузии равномерно распределяются по всему объему раствора. Процесс растворения носит обратимый характер, т.е. параллельно с растворением идет кристаллизация растворенного вещества. Причем скорость кристаллизации увеличивается по мере увеличения концентрации раствора. В определенный момент времени скорость растворения вещества становится равной скорости его кристаллизации, т.е. сколько частиц вещества будет переходить в раствор в единицу времени, столько же частиц будет и выделяться. Наступает динамическое равновесие:



Концентрация раствора в данных условиях перестает увеличиваться и раствор становится насыщенным. *Насыщенным* называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Частицы в растворе удерживаются в жидкой фазе силами нековалентных взаимодействий. При этом в растворе можно выделить три типа взаимодействий:

- а) между частицами растворителя;
- б) между частицами растворенного вещества и частицами растворителя;
- в) между частицами растворенного вещества.

Первые два типа взаимодействий характерны для любого раствора. Третий тип взаимодействия становится ощутимым лишь в растворах высокой концентрации. В разбавленном растворе при низкой концентрации растворенного вещества частицы последнего практически не встречаются друг с другом, и взаимодействие между ними практически не оказывает значительного влияния на свойства раствора. Раствор, в котором можно

пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества называется *предельно разбавленным раствором*. В случае растворов, образованных веществами имеющими сходную химическую природу и близкие размеры частиц, закономерности характерные для предельно разбавленных растворов сохраняются и для высоких концентраций. Растворы такого типа называются *идеальными*.

Слой молекул растворителя прилегающий к частице растворенного вещества называется *сольватной оболочкой*. Образование этой оболочки называется *сольватацией* растворенного вещества. Частица растворенного вещества вместе с сольватной оболочкой называется *сольватом*, или в случае водных растворов *гидратом*.

Сольват имеет специфическую структуру даже в том случае, когда между растворенным веществом и растворителем существуют только Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Если же между частицами растворенного вещества и растворителя существует специфическое взаимодействие, например, образование водородной связи, говорят о *специфической сольватации*.

1.4.3 Основные способы выражения состава растворов

1. *Молярная концентрация* (C_M , C ; M) – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора (моль/л):

$$C_M = \frac{n_{\text{р.в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Молярную концентрацию вещества часто обозначают в виде химической формулы вещества, заключенной в квадратные скобки, например, $C_M(\text{HCl}) = [\text{HCl}]$. Размерность молярной концентрации часто обозначают только одной буквой M , например $C_M(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ моль/л} = 0.5 M$.

2. *Массовая доля* или *процентное содержание* (ω , $C\%$) – число граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 граммах раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Массовая доля – безразмерная величина, её часто выражают в процентах.

3. *Эквивалентная концентрация* или *нормальность* (C_N , N) – число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора (моль·эquiv/л):

$$C_N = \frac{n_{\text{Э р.в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}$$

Размерность эквивалентной концентрации часто обозначают только одной буквой n , например $C_N(\text{HBr}) = 2 \text{ моль·эquiv/л} = 2 n$.

4. *Моляльная концентрация* или *моляльность* (C_m) – число молей растворенного вещества, приходящихся в 1 кг (1000 г) растворителя (моль/кг):

$$C_m = \frac{n_{\text{р.в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}.$$

5. Молярная доля растворенного вещества ($N_{\text{р.в-ва}}$) – отношение числа молей растворенного вещества к общему числу молей растворенного вещества и растворителя:

$$N_{\text{р.в-ва}} = \frac{n_{\text{р.в-ва}}}{n_{\text{р.в-ва}} + n_{\text{р-ля}}}$$

Молярная доля – безразмерная величина.

1.4.4 Коллигативные свойства растворов

К коллигативным относятся такие свойства растворов, которые определяются только концентрацией растворенного вещества и не зависят от химического состава раствора. Коллигативные свойства относятся только к растворам, содержащим *нелетучие* растворимые вещества.

1. *Понижение температуры замерзания раствора.* При понижении температуры в чистом растворителе происходит постепенное уменьшение кинетической энергии частиц. Силы притяжения становятся преобладающими. Поэтому при определенной температуре ($T_{\text{кр}}$) все частицы оказываются фиксированными в определенных положениях - узлах кристаллической решетки. В растворах же частицы растворенного вещества препятствуют образованию строго упорядоченной кристаллической структуры. В результате температура замерзания раствора оказывается меньшей, чем у чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания раствора ($\Delta T_{\text{кр}}$) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{\text{кр}} = K \cdot C_m, \quad (1.4.1)$$

где K - криоскопическая постоянная растворителя, C_m - моляльная концентрация раствора. Криоскопическая постоянная определяется природой растворителя, для воды её величина составляет 1,86.

2. *Понижение давления насыщенного пара растворителя.* Частицы чистого растворителя могут переходить в газовую фазу со всей поверхности жидкости, а в растворе частицы растворенного вещества затрудняют такой переход (рис. 1.4.1). Поскольку растворимое вещество нелетуче, то давление пара создается исключительно частицами растворителя и, следовательно давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над чистым растворителем.

Понижение давления насыщенного пара растворителя (Δp) можно определить по закону Рауля:

$$\Delta p = N_{\text{р.в-ва}} \cdot p^0, \quad (1.4.2)$$

где $N_{\text{р.в-ва}}$ – молярная доля растворенного вещества, p^0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем.

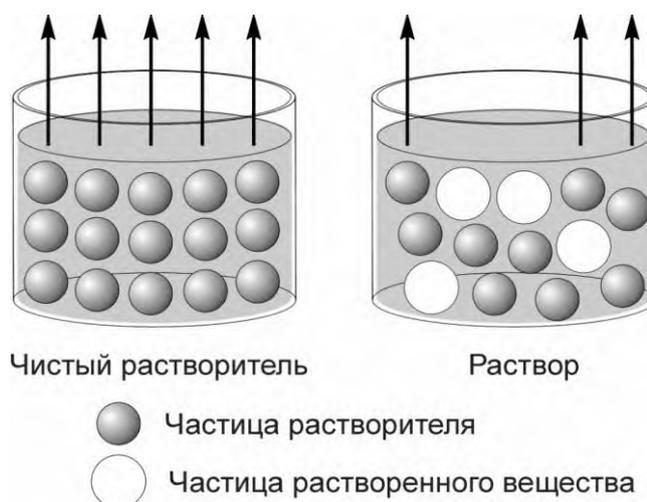


Рисунок 1.4.1 Схема, иллюстрирующая причину понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

3. *Повышение температуры кипения раствора.* Как уже было показано выше, частицы растворенного вещества мешают молекулам растворителя покидать поверхность раствора. По этой причине не только понижается давление насыщенного пара, но и повышается температура кипения раствора.

Повышение температуры кипения раствора ($\Delta T_{\text{кип}}$) определяется из соотношения:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot C_m, \quad (1.4.3)$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная растворителя, C_m – моляльная концентрация раствора. Эбуллиоскопическая постоянная определяется природой растворителя, для воды её величина составляет 0,51.

4. *Осмотическое давление.* Осмосом называется самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора или чистого растворителя в более концентрированный раствор. Полупроницаемой называется мембрана, которая пропускает частицы растворителя, но непроницаема для частиц растворенного вещества. *Осмотическим давлением* (π) называется давление, которое нужно приложить к концентрированному раствору, чтобы воспрепятствовать переносу растворителя через полунепроницаемую мембрану. Для расчета осмотического давления используется закон Вант-Гоффа:

$$\pi = C_M \cdot R \cdot T, \quad (1.4.4)$$

где C_M – молярная концентрация раствора, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.31$ Дж/моль·К), T – температура в К ($T = t + 273$).

При решении задач на расчет осмотического давления важно правильно учесть размерность величин. Для того, чтобы получить значение π в паскалях, размерность концентрации должна быть выражена в моль/м³ (1 моль/м³ = 1000 моль/л).

В случае растворов, содержащих диссоциирующие вещества коллигативные свойства проявляются наиболее сильно. Фактор,

учитывающий распад электролитов в растворах на ионы называется *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа (i)*. Он показывает во сколько раз увеличилось общее количество частиц растворенного вещества в результате диссоциации. Поэтому в случае электролитов для расчета коллигативных свойств следует использовать следующие формулы:

$$\Delta T_{\text{КР}} = i \cdot K \cdot C_m \quad \Delta T_{\text{КИП}} = i \cdot E \cdot C_m \quad \pi = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

$$\Delta p = p^0 \frac{i \cdot n_{\text{р.в-ва}}}{n_{\text{р-ля}} + i \cdot n_{\text{р.в-ва}}},$$

где $n_{\text{р.в-ва}}$ – число молей растворенного вещества, $n_{\text{р-ля}}$ – число молей растворителя.

1.5 Равновесия в растворах электролитов

1.5.1 Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации

Все вещества по способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве делятся на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят ток. К неэлектролитам относятся многие органические соединения, например, углеводы.

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К ним относятся многие неорганические кислоты, основания, растворимые в воде соли. Такие вещества представляют собой либо ионные кристаллы (NaCl, K₂SO₄ и др.), либо имеют молекулярное строение (HCl, H₂SO₄ и др.). В молекулах таких веществ присутствуют ковалентные полярные связи. Электропроводность растворов электролитов связана с тем, что в их растворах осуществляется диссоциация молекул на ионы.

Электролитическая диссоциация – распад электролитов на ионы при растворении в воде или расплавлении.

В результате взаимодействия молекул полярного растворителя (воды) с ионными кристаллами или молекулами растворенного вещества образуются положительно заряженные ионы (*катионы*) и отрицательно заряженные ионы (*анионы*). Ионы в растворе связаны с молекулами воды, т.е. являются гидратированными.

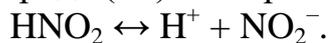
Электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты практически полностью распадаются на ионы, например, молекулы азотной кислоты практически полностью распадаются на катионы водорода (H⁺) и нитрат-анионы (NO₃⁻):



Равновесие процесса диссоциации сильного электролита сильно смещено вправо, в сторону образования ионов. Концентрация нераспавшихся молекул HNO₃ в растворе будет незначительной.

Слабые электролиты при растворении лишь незначительно распадаются на ионы, например, молекулы азотистой кислоты в слабой степени распадаются на катионы водорода (H^+) и нитрит-анионы (NO_2^-):



Равновесие процесса диссоциации слабого электролита сильно смещено влево, в сторону нераспавшихся молекул. Концентрация ионов H^+ и NO_2^- в растворе будет небольшой.

Количественно процесс диссоциации может быть охарактеризован степенью диссоциации.

Степень диссоциации (α) – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, т.е. доля электролита, подвергшегося диссоциации:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс.}}}{C_{\text{общ.}}},$$

где $C_{\text{дисс.}}$ – концентрация электролита, распавшегося на ионы, а $C_{\text{общ.}}$ – его общая концентрация.

Сильные электролиты имеют степень диссоциации более 30%, полнота распада на ионы сильных электролитов не зависит от концентрации раствора. Степень диссоциации слабых электролитов, как правило, менее 3%, с разбавлением раствора их степень диссоциации увеличивается.

К сильным электролитам относятся большинство неорганических солей, некоторые кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 и др.), щелочи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$), а также растворимые в воде соли.

К слабым электролитам относятся кислоты (H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , HCN , CH_3COOH и др.), нерастворимые в воде основания ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.), водный раствор аммиака NH_4OH и др.

1.5.2 Гидролиз солей

Гидролизом солей называется нарушение ионного равновесия воды ионами соли, приводящее к образованию слабого электролита и изменению водородного показателя (рН) среды. При внесении в воду солей, образованных слабыми кислотами или слабыми основаниями, ионы слабых кислот или слабых оснований связываются с ионами H^+ или OH^- , образованных при диссоциации воды, с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды



В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^- , придавая ему кислую или щелочную реакцию. Следовательно, гидролизу подвергаются соли, в состав которых входят катионы слабого основания или анионы слабой кислоты или те и другие одновременно.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (KCl , LiNO_3 , Na_2SO_4 и т.п.) гидролизу не подвергаются. В этом случае ни катион, ни анион соли не будут связывать ионы воды в малодиссоциированные

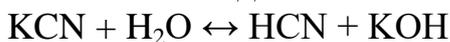
продукты, поэтому равновесие диссоциации воды не нарушается ($[H^+] = [OH^-]$). Реакция среды в растворах таких солей нейтральная ($pH = 7$).

1.5.3 Гидролиз по аниону

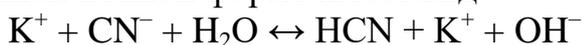
Гидролиз по аниону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями (KCN , Na_2CO_3 , Ca_3PO_4 и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

Простой (одноступенчатый) гидролиз. В качестве примера рассмотрим гидролиз цианида калия KCN . Данная соль образована сильным основанием KOH и слабой одноосновной кислотой HCN . При растворении в воде KCN полностью диссоциирует на ионы K^+ и CN^- . Катионы K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH - сильный электролит. Анионы CN^- связывают ионы H^+ воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабой кислоты HCN и гидроксид-ионы OH^- .

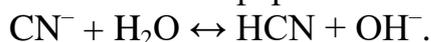
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



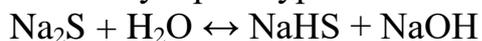
Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (HCN) и изменение pH среды (гидроксогруппа OH^- придаёт раствору щелочную реакцию).

Сложный (многоступенчатый) гидролиз. В качестве примера рассмотрим гидролиз сульфида натрия Na_2S . Данная соль образована сильным основанием $NaOH$ и слабой двухосновной кислотой H_2S . При растворении в воде Na_2S полностью диссоциирует на ионы Na^+ и S^{2-} . Катионы Na^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как $NaOH$ - сильный электролит. Анионы S^{2-} связывают ионы H^+ воды, в результате чего в растворе появляются: на первой ступени гидролиза - сложный анион HS^- и гидроксид-ионы OH^- , а на второй ступени - молекулы слабой кислоты H_2S и гидроксид-ионы OH^- .

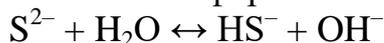
I ступень гидролиза. Молекулярное уравнение имеет вид:



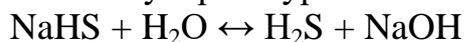
Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



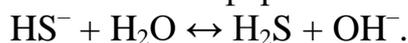
II ступень гидролиза. Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (NaHS или H_2S) и изменение pH среды (гидроксогруппа OH^- придаёт раствору щелочную реакцию).

При комнатной температуре гидролиз протекает только по первой ступени, поскольку HS^- (продукт первой ступени) является более слабым электролитом, чем H_2S (продукт второй ступени).

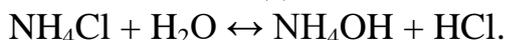
При гидролизе по аниону (солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием) в растворе создаётся избыток гидроксид-ионов OH^- и реакция раствора будет щелочной ($\text{pH} > 7$).

1.5.4 Гидролиз по катиону

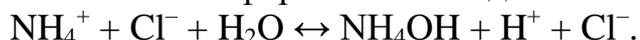
Гидролиз по катиону протекает в водных растворах солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами (NH_4Cl , CuSO_4 , FeCl_3 и т.п.). Различают простой (одноступенчатый) и сложный (многоступенчатый) гидролиз.

Простой (одноступенчатый) гидролиз. В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида аммония NH_4Cl . Данная соль образована слабым однокислотным основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . При растворении в воде NH_4Cl полностью диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- . Анионы Cl^- не могут связывать ионы H^+ воды, так как HCl – сильный электролит. Катионы NH_4^+ связывают ионы OH^- воды, в результате чего в растворе появляются молекулы слабого основания NH_4OH и ионы H^+ .

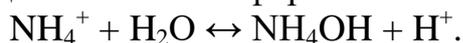
Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

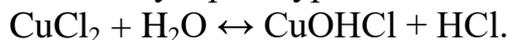


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (NH_4OH) и изменение pH среды (ион H^+ придаёт раствору кислую реакцию).

Сложный (многоступенчатый) гидролиз. В качестве примера рассмотрим гидролиз хлорида меди (II) CuCl_2 . Данная соль образована слабым двухкислотным основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl .

При растворении в воде CuCl_2 полностью диссоциирует на ионы Cu^{2+} и Cl^- . Анионы Cl^- не могут связывать ионы H^+ воды, так как HCl – сильный электролит. Катионы Cu^{2+} связывают ионы OH^- воды, в результате чего в растворе появляются: на первой стадии гидролиза сложный катион CuOH^+ (катион основной соли CuOHCl) и ионы H^+ , а на второй ступени молекулы слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и ионы H^+ (теоретически). В обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени, так как ионы CuOH^+ диссоциируют намного труднее, чем молекулы CuCl_2 . Гидролиз по второй ступени протекает слабо (и при соответствующих условиях) и обычно образования молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не происходит. Таким образом, соль гидролизуется по катиону.

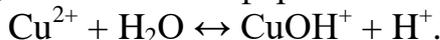
I ступень гидролиза. Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:



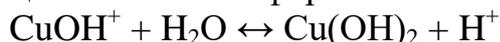
II ступень гидролиза. Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в полной ионной форме имеет вид:



Уравнение в сокращённой ионной форме имеет вид:

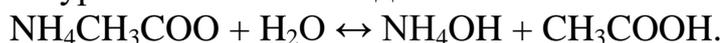


Анализируя конечные продукты, наблюдаем наличие двух признаков гидролиза: образование слабого электролита (CuOHCl или $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и изменение pH среды (в растворе создаётся избыток ионов водорода H^+ , что придаёт раствору кислую реакцию ($\text{pH} < 7$)).

1.5.5 Гидролиз по катиону и по аниону

Гидролиз по катиону и по аниону одновременно протекает в водных растворах солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями (NH_4NO_2 , Al_2S_3 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ и т.п.). В этом случае с водой взаимодействует как катион слабого основания, так и анион слабой кислоты. В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Данная соль образована слабым основанием NH_4OH (гидроксидом аммония) и слабой уксусной кислотой CH_3COOH . Гидролиз протекает в одну ступень, среда близка к нейтральной.

Молекулярное уравнение имеет вид:



Уравнение в ионной форме имеет вид:



pH раствора при протекании гидролиза по катиону и по аниону зависит от относительной силы кислоты и основания. Мерой силы кислоты и основания является константа диссоциации соответствующего слабого электролита ($K_{\text{дис}}$). Если константа диссоциации слабого основания больше, чем слабой кислоты, то раствор имеет слабощелочную реакцию, если константа диссоциации слабой кислоты больше, чем слабого основания, то раствор приобретает слабокислую реакцию, а если они примерно равны, то – нейтральную.

1.5.6 Полный гидролиз

Процесс гидролиза по катиону и аниону часто бывает необратимым, как в случае гидролиза сульфида алюминия Al_2S_3 .



Сульфиды и карбонаты хрома (III), железа (III) и алюминия в водных растворах подвергаются полному гидролизу с образованием нерастворимых

продуктов. В этом случае реакция раствора зависит от степени диссоциации продуктов гидролиза – кислоты и основания. Если $[H^+] > [OH^-]$, то среда кислая, а если $[H^+] < [OH^-]$ – щелочная. Необратимый гидролиз, протекающий в системе при взаимодействии солей слабых оснований, образованных катионами Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , с солями слабых кислот (сульфидов, карбонатов), служит причиной того, что в осадок выпадают не сульфиды или карбонаты этих катионов, а соответствующие им гидроксиды.

Необратимо гидролизующиеся соли невозможно получить в результате реакции обмена в водных растворах. Например, вместо ожидаемого Cr_2S_3 при смешивании водных растворов $CrCl_3$ и Na_2S образуется осадок $Cr(OH)_3$ и выделяется газообразный H_2S .



Для полного протекания гидролиза нужно, чтобы соль была образована очень слабой кислотой и очень слабым основанием. Кроме того, желательно, чтобы один из продуктов гидролиза, уходил из сферы реакции в виде газа. Поэтому полному гидролизу подвергаются обычно соли газообразных или неустойчивых кислот: сероводородной, угольной, отчасти сернистой. К ним примыкают вещества, которые в обычном понимании уже не являются солями: нитриды, фосфиды, карбиды, ацетилениды, бориды. Полностью гидролизуются также алкоholes.

Гидролиз осложняет протекание многих других реакций обмена. Так, при взаимодействии карбоната натрия с сульфатом меди в осадок обычно выпадает основной карбонат меди $(CuOH)_2CO_3$.

1.6 Комплексные соединения

1.6.1 Химическая связь в комплексных соединениях

Рассмотрим образование химической связи в $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Основу данного соединения составляет ион Al^{3+} , который называется *комплексообразователем* или *центральной ионом*. Алюминий – это элемент III группы третьего периода. В основном состоянии у атома алюминия – три электронных слоя, а на внешнем слое находятся три электрона. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^0$. Ион Al^{3+} образуется, когда нейтральный атом теряет три электрона (рисунок 1.6.1). Таким образом, у данного иона имеются свободные (незанятые) атомные орбитали с низкой энергией.

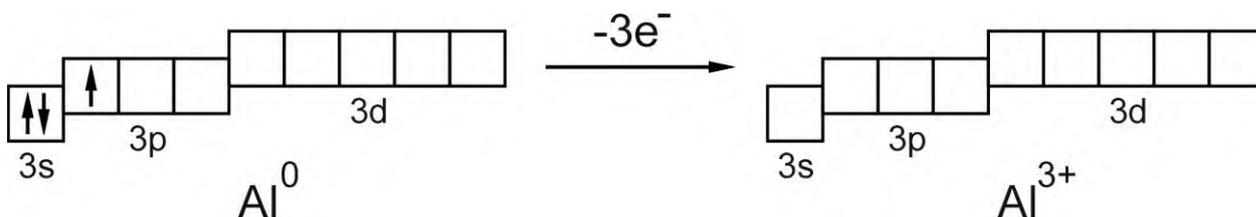


Рисунок 1.6.1 Схема образования иона Al^{3+} .

Молекулы воды группируются (координируются) вокруг иона Al^{3+} и называются *лигандами*. Кислород – это элемент VI группы второго периода. В основном состоянии у атома кислорода – два электронных слоя, а на внешнем слое находятся шесть электронов. Его электронная конфигурация может быть записана в виде формулы $1s^2 2s^2 2p^4$. При образовании молекулы воды два неспаренных электрона атома О участвуют в образовании двух ковалентных связей с атомами водорода. Две неподделённые электронные пары атома кислорода за счёт взаимного отталкивания между собой и связями О–Н придают молекуле воды угловую форму (рисунок 1.6.2).

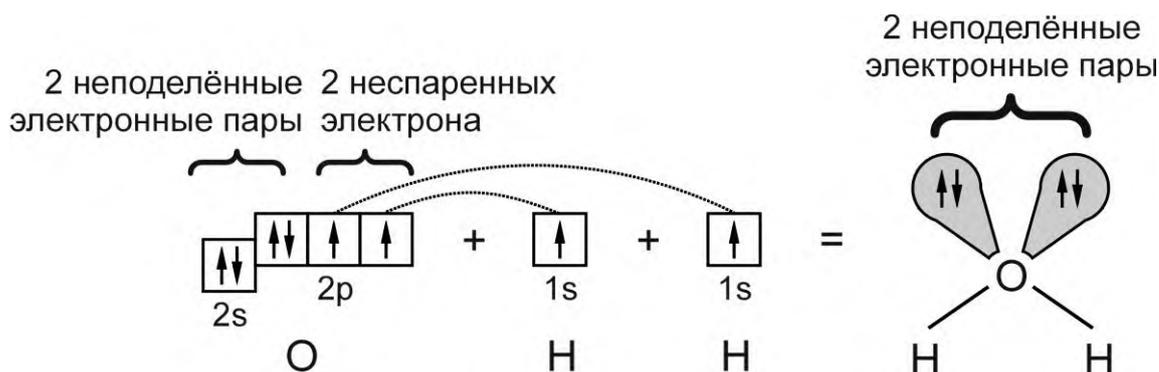


Рисунок 1.6.2 Схема образования молекулы воды.

Поскольку у иона Al^{3+} имеются свободные атомные орбитали с низкой энергией, а у молекулы воды есть неподделённые электронные пары, то между ними возникает ковалентная связь по *донорно-акцепторному* механизму. При этом ион Al^{3+} является *акцептором* и предоставляет свои вакантные орбитали для неподделённых электронных пар атома кислорода молекул воды, которые являются *донорами* (рисунок 1.6.3).

Число, показывающее, сколько лигандов присоединилось к комплексообразователю называется *координационным числом*. В рассматриваемом случае координационное число равно 6.

Комплексообразователь и лиганды вместе образуют *внутреннюю сферу* или *комплексный ион (комплекс)*, который способен к самостоятельному существованию в растворе. На письме формулу комплексного иона принято заключать в квадратные скобки:



Заряд комплексного иона определяется как алгебраическая сумма зарядов комплексообразователя и всех лигандов. В рассматриваемом случае:

| | | | |
|------------------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------|
| + 3 | + 6 | × 0 | = +3 |
| <i>Заряд</i> | <i>Число лигандов</i> | <i>Заряд</i> | <i>Заряд</i> |
| <i>комплексообразователя</i> | <i>(координационное</i> | <i>лиганда H_2O^0</i> | <i>комплексного</i> |
| Al^{3+} | <i>число)</i> | | <i>иона</i> |

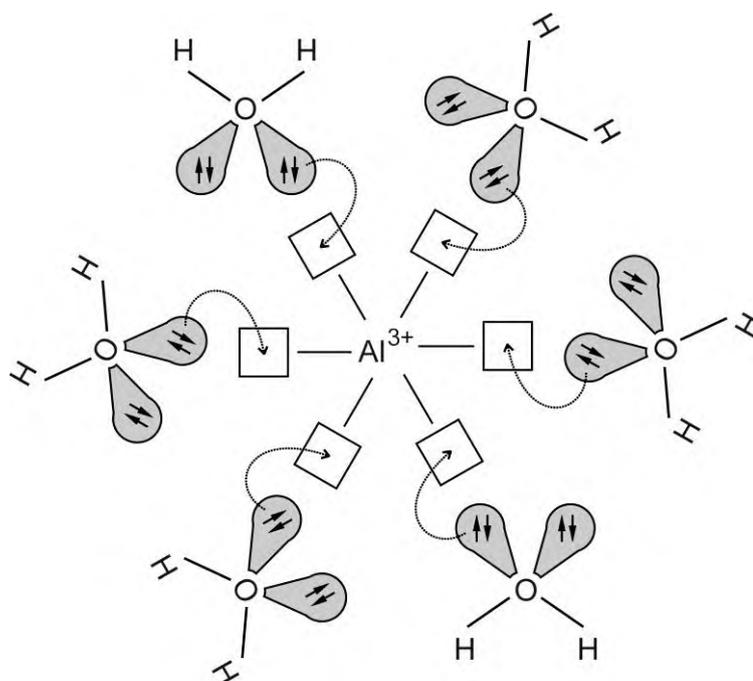


Рисунок 1.6.3 Схема образования донорно-акцепторных связей в комплексном ионе $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Для нейтрализации заряда комплексного иона в состав комплексного соединения входят *противоионы внешней сферы*. В рассматриваемом случае – это ионы Cl^- . Для полной нейтрализации заряда $+3$ необходимо три отрицательно заряженных иона Cl^- . С учётом этого окончательная формула рассматриваемого комплексного соединения имеет вид:



Химическая связь между комплексным ионом и противоионами внешней сферы носит *ионный* характер. Если комплексный ион не имеет заряда, то внешней сферы у него нет, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$.

Если лигандами служат ионы, имеющие заряд, противоположный заряду комплексообразователя, между ними дополнительно к донорно-акцепторной связи возникает *электростатическое (кулоновское)* взаимодействие. Например, в соединении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексообразователем служит ион Fe^{3+} , лигандами – ионы CN^- . Их взаимные заряды противоположны, поэтому помимо донорно-акцепторной связи в комплексном ионе возникает и электростатическое притяжение между комплексообразователем и лигандами.

1.6.2 Состав комплексных соединений

Поскольку связь между комплексообразователем и лигандами осуществляется по донорно-акцепторному механизму понятно, что наиболее эффективными комплексообразователями будут атомы или ионы имеющие свободные атомные орбитали с низкой энергией, а лучшими лигандами будут молекулы или ионы, имеющие неподелённые электронные пары.

Действительно, типичными комплексообразователями являются d-элементы Периодической системы. Для них характерно наличие вакантных электронных орбиталей, низких по энергии (ns, np, (n-1)d), кроме того, они обладают высокой электроотрицательностью ($\chi = 1.23 \div 1.75$), а значит способны смещать электронную плотность в свою сторону. Это приводит к тому, что d-элементы будут являться сильными акцепторами электронов. Несколько менее характерна способность к комплексообразованию для f-элементов и p-элементов. Щелочные и щелочно-земельные металлы (s-элементы) очень редко образуют комплексные соединения.

Типичными лигандами будут являться ионы или полярные нейтральные молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, и небольшие размеры (таблица 1.6.1). В некоторых особенных случаях лигандами могут быть и неполярные молекулы, например, бензол, азот, кислород.

Таблица 1.6.1 Типичные лиганды

| Ионы-лиганды | | | | Нейтральные молекулы-лиганды | |
|-----------------|-----------|---|-----------|------------------------------|-----------|
| формула | название | формула | название | формула | название |
| F ⁻ | фторо- | CNS ⁻ | родано- | H ₂ O | аква- |
| Cl ⁻ | хлоро- | SO ₄ ²⁻ | сульфато- | NH ₃ | аммин- |
| Br ⁻ | бromo- | NO ₂ ⁻ | нитрито- | CO | карбонил- |
| I ⁻ | иодо- | O ²⁻ | оксо- | NO | нитрозил- |
| OH ⁻ | гидроксо- | S ²⁻ | тио- | N ₂ | диазот- |
| CN ⁻ | циано- | C ₂ O ₄ ²⁻ | оксалато- | Cl ₂ | дихлор- |

Координационное число (к.ч.) показывает количество мест, которое может быть занято лигандами во внутренней сфере комплекса. Координационные числа элементов могут принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 12. Координационное число определяется рядом факторов:

– радиус комплексообразователя (*чем больше радиус, тем больше лигандов может разместиться вокруг комплексообразователя, т.е. тем выше к.ч.*);

– степень окисления комплексообразователя (*чем выше степень окисления, тем выше эффективный заряд на атоме-комплексообразователе, а значит сильнее будет электростатическое взаимодействие между ним и лигандами, и, следовательно большее число лигандов может быть присоединено к центральному атому, т.е. к.ч. будет больше*);

– заряд лиганда (*с увеличением заряда лигандов, увеличивается и электростатическое взаимодействие между ними, а значит и уменьшается их количество, которое может быть координировано вокруг комплексообразователя*);

– размер лиганда (*с увеличением размера лиганда увеличивается место, которое он занимает во внутренней сфере, препятствуя таким образом присоединению других лигандов, т.е. к.ч. будет меньше*).

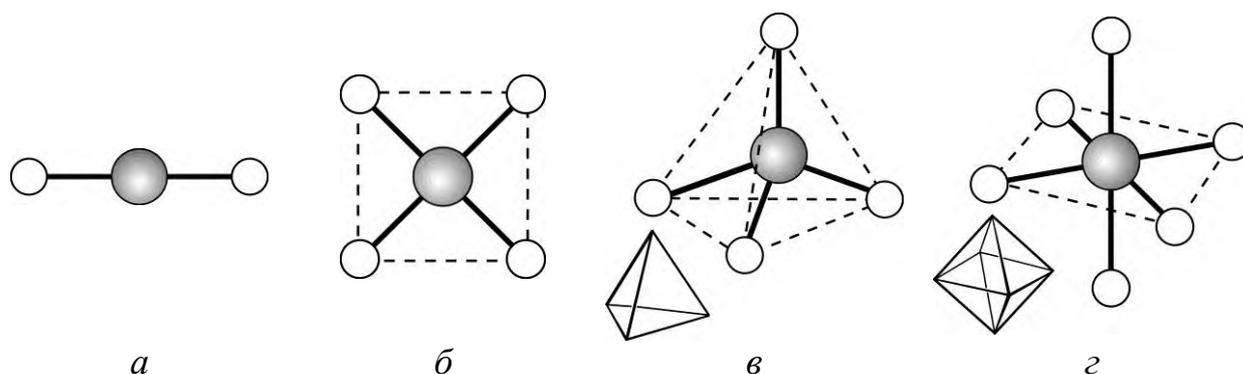


Рисунок 1.6.4 Пространственная конфигурация комплексных соединений: а – линейная (к.ч. = 2), б – плоский квадрат (к.ч. = 4), в – тетраэдр (к.ч. = 4), г – октаэдр (к.ч. = 6); тёмными кружками обозначен комплексообразователь, белыми кружками – лиганды.

Наиболее характерны для комплексных соединений координационные числа 2, 4 и 6. Это объясняется образованием в данных случаях комплексов высокосимметричного строения. Так, в большинстве случаев комплексы с координационным числом 2 имеют линейное строение. Для комплексов с к.ч.=4 соответствует две возможные конфигурации: плоский квадрат и тетраэдр. Шестикоординированные комплексы, как правило, имеют октаэдрическое строение (рисунок 1.6.4).

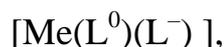
1.6.3 Номенклатура комплексных соединений

Требования к номенклатуре комплексных соединений устанавливаются Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Рассмотрим данные требования подробнее.

1. *Порядок перечисления ионов.* Название комплексного соединения состоит из названия комплексного иона и противоиона. Первым указывается название аниона в именительном падеже, затем – название катиона в родительном падеже. Формула комплексного иона заключается в квадратные скобки.

2. *Название лигандов.* К названиям анионов прибавляется окончание **-о**. Названия нейтральных молекул остаются без изменений за исключением NH_3 (аммин), H_2O (аква), CO (карбонил) (таблица 1.6.1).

3. *Порядок перечисления лигандов.* Лиганды (L) в комплексном соединении перечисляются следующим образом: вначале указываются электронейтральные лиганды, затем – лиганды с отрицательным зарядом (анионные лиганды)



где Me – комплексообразователь.

При перечислении лигандов руководствуются *практическим рядом неметаллов*, основанном на увеличении их электроотрицательности:



Лиганды, одинаковые по типу заряда, но разные по химическому составу, записывают в соответствии с *практическим рядом неметаллов*, а

именно по порядку расположения в этом ряду их первых (слева) элементов независимо от сложности лигандов. Поэтому H_2O будет записан в формуле комплекса ранее, чем NH_3 , поскольку водород (H) стоит в ряду раньше, чем азот (N).

Названия лигандов дефисом не разделяются.

4. *Количество лигандов.* Перед одинаковыми лигандами ставится приставка указывающая их количество (2 - ди, 3 - три, 4 - тетра, 5 - пента, 6 - гекса, 7 - гепта, 8 - окта, 9 -нона и т.д.).

5. *Окончание названий комплексов.*

– анионные комплексы. В тех случаях, когда во внешнюю сферу входят только ионы водорода, то комплекс имеет окончание *–овая (-евая) кислота*. Во всех других случаях используется латинское наименование элемента-комплексообразователя и окончание *-ат*;

– катионные и нейтральные комплексы. Специфических названий у комплексов нет. Используется русское название элемента.

Латинские названия некоторых элементов-комплексообразователей приведены в табл. 1.6.2.

6. *Степень окисления комплексообразователя.* Записывается в круглых скобках римскими цифрами после названия комплексного иона.

7. *Порядок чтения формулы.* Формулы комплексных соединений читают строго *справа налево*, соблюдая указанный в формуле порядок расположения лигандов.

Примеры:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ - бромид диамминсеребра (I);

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ - хлорид дихлородиамминплатины (IV);

$\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ - гексафторосиликат калия;

$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ - гексафторокремниевая кислота;

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель.

Таблица 1.6.2 Русские и латинские названия некоторых элементов-комплексообразователей.

| Символ | Русское и латинское название | Символ | Русское и латинское название | Символ | Русское и латинское название |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| Ag | серебро- <i>аргентум</i> | Cu | медь- <i>купрум</i> | Pb | свинец- <i>плюмбум</i> |
| As | мышьяк- <i>арсеникум</i> | Fe | железо- <i>феррум</i> | Si | кремний- <i>силициум</i> |
| Au | золото- <i>аурум</i> | Hg | ртуть- <i>гидраргирум*</i> | Sn | олово- <i>станнум</i> |

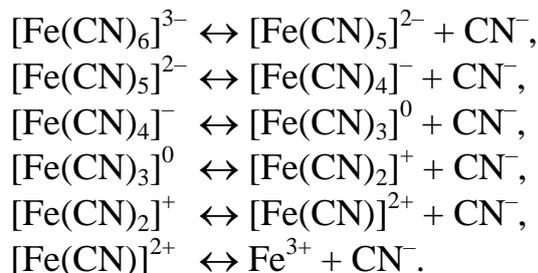
1.6.4 Особенности электролитической диссоциации комплексных соединений

Характерной особенностью комплексных соединений является их специфическая диссоциация. Первоначально, при растворении комплексного соединения происходит его полная диссоциация на комплексный ион и противоионы внешней сферы. Т.е. комплексный ион ведет себя как

индивидуальная частица. Этот процесс имеет необратимый характер и получил название *первичной диссоциации*:



Лишь затем происходит частичная диссоциация комплексного иона на составляющие его лиганды и ион-комплексообразователь. Данный процесс получил название *вторичной диссоциации*. Протекает он в несколько стадий, на каждой из которых отщепляется только один лиганд. Все стадии имеют обратимый характер:



При этом отщепление каждого последующего лиганда становится все менее и менее вероятным. Для вторичной диссоциации комплексного иона можно записать суммарное уравнение:



Поскольку данный процесс обратимый, согласно закону действующих масс можно записать выражение для его константы равновесия:

$$K_{нест.} = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

Данная константа получила название *константы нестойкости* комплексного иона ($K_{нест.}$). Для многих ионов ее значение определено экспериментально и занесено в специальные справочники. Размерность константы определяется строением комплекса и пропорциональна размерности концентрации (моль/л). В справочных данных размерность $K_{нест.}$ не указывается.

Константа нестойкости является мерой стабильности комплексного иона в водных растворах: чем *больше* $K_{нест.}$, тем *менее* устойчив комплексный ион, и наоборот, чем *меньше* $K_{нест.}$, тем комплексный ион *более* устойчив.

Некоторые комплексные соединения обладают настолько высокими значениями константы нестойкости, что при их растворении в воде комплексный ион сразу же подвергается полной диссоциации. Т.е. происходит распад не только на внутреннюю и внешние сферы, а на все составляющие соединения ионы. Такие соединения получили название *двойных солей*, к ним относится, например, карналлит ($KCl \cdot MgCl_2$).

1.7 Окислительно-восстановительные реакции

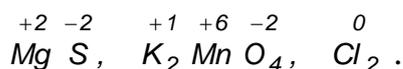
1.7.1 Степень окисления

Степень окисления – это заряд, который приобрел бы атом, если бы все электронные пары химических связей в соединении сместились в сторону атомов более электроотрицательных элементов.

Количественно степень окисления определяется числом валентных электронов, смещённых от атома данного элемента в химическом соединении (*положительная степень окисления*) или к нему (*отрицательная степень окисления*).

При оценке степени окисления не учитывается реальный тип химической связи в соединении. Условно принимается, что все связи имеют ионный характер, а само химическое соединение представляется совокупностью одноатомных ионов.

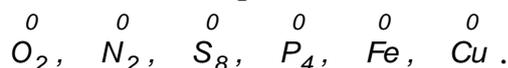
Степень окисления – это безразмерная величина. Она записывается над символом химического элемента, причём вначале указывается знак, а затем значение степени окисления:



Степень окисления может принимать значения от -4 до $+8$. В большинстве соединений степень окисления имеет целочисленный характер, но в некоторых веществах ее формальное значение может быть дробным.

Для расчета степени окисления существуют определенные правила:

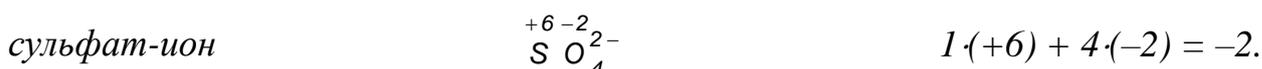
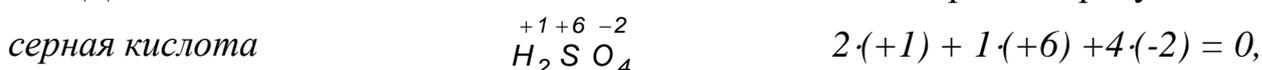
1 Степень окисления элемента в простом веществе равна 0:



2 Для электронейтральных молекул сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна 0.

Для многоатомных ионов сумма степеней окисления всех элементов с учетом числа их атомов равна заряду иона.

Для одноатомных ионов степень окисления элемента равна заряду иона.



3 Ряд элементов проявляет постоянную степень окисления:

– фтор (-1);

– кислород (-2), за исключением пероксидов (H_2O_2 , Na_2O_2 и др.), где его степень окисления равна (-1), фторида кислорода (OF_2), где степень окисления кислорода равна ($+2$) и некоторых других соединений (KO_2 , KO_3 и др.);

– водород ($+1$), за исключением гидридов металлов (NaH , CaH_2 и др.), где его степень окисления равна (-1);

– щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) ($+1$);

– щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba), а также цинк, бериллий, магний и кадмий ($+2$).

– алюминий ($+3$).

4 Металлы в сложных соединениях проявляют только положительную степень окисления.

5 Высшая положительная степень окисления элемента, как правило, численно равна номеру группы элемента в Периодической системе.

Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгрупп кобальта и никеля, чья максимальная степень окисления меньше номера группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди максимальная положительная степень окисления больше номера группы.

Низшая отрицательная степень окисления элемента, как правило, численно равна номеру группы элемента минус 8. Это правило применимо лишь к неметаллам IV-VII групп.

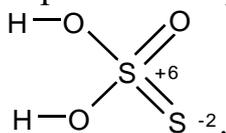
Большинство элементов имеет несколько степеней окисления. Так азот может проявлять в химических соединениях степени окисления: -3 , -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$. Однако не все они будут одинаково устойчивы для данного элемента.

При использовании понятия *степень окисления* важно учесть ряд принципиально важных моментов.

Во-первых, степень окисления элемента *никогда* не соответствует реальному заряду атома в соединении. Так, степень окисления может принимать значения от -4 до $+8$. В то время как реальный заряд атомов не может быть меньше -1 или больше $+2$. Даже в соединениях с преимущественно ионным характером связи степень окисления атомов не равна их реальному заряду. В нитрате натрия (NaNO_3) степень окисления азота равна $+5$, а действительный заряд составляет всего лишь $+0,4$. Аналогичная закономерность характерна и для ковалентных соединений. В хлороводороде (HCl) степени окисления водорода и хлора равны $+1$ и -1 , а фактические заряды на этих атомах составляют $+0,17$ и $-0,17$ соответственно.

Во-вторых, в ряде соединений для установления степени окисления элемента необходимо знать не только эмпирическую формулу, но и структурную.

Например, в тиосерной кислоте и ее солях тиосульфатах формальная степень окисления серы равна $+2$. В реальности же атомы серы в данном соединении – неравноценны. Атом серы, соединенный с атомами кислорода, имеет степень окисления $+6$, а второй атом серы имеет степень окисления -2 :



По этой же причине понятие степени окисления практически не используется для характеристики органических соединений, имеющих сложное строение.

В-третьих, для химических соединений, не подчиняющихся правилам формальной валентности, понятие степени окисления теряет свой смысл. Так, практически невозможно рассчитать степени окисления элементов в следующих соединениях: Ni_3Sn , Cr_4V , CrV_6 , Fe_7W_6 , YB_{12} , YB_{66} и др.

Тем не менее, использование степени окисления позволяет значительно упростить составление формул соединений, подбор коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

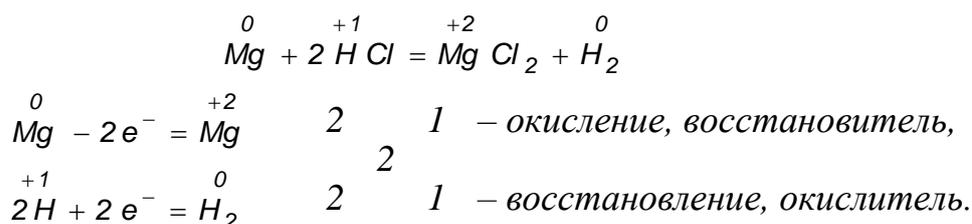
1.7.2 Типы окислителей и восстановителей

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления одного или нескольких элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Процессы окисления-восстановления можно условно соотнести с процессами переноса электронов между атомами. Тогда окисление можно рассматривать как отдачу электронов, а восстановление – как присоединение электронов.

Окислителем называется вещество, содержащее атомы, которые принимают электроны. Окислитель в результате химической реакции восстанавливается, поэтому степень окисления элемента-окислителя уменьшается.

Восстановителем называется вещество, содержащее атомы, которые отдают электроны. Восстановитель в результате химической реакции окисляется, степень окисления элемента-восстановителя увеличивается.

Рассмотрим взаимодействие металлического магния и соляной кислоты. Атомы магния в ходе реакции теряют по два электрона и окисляются, превращаясь в ионы. В свою очередь ионы водорода наоборот восстанавливаются, присоединяя электроны и превращаясь в молекулы H_2 . Таким образом, атомы магния являются восстановителями, а ионы водорода – окислителями:



Окислительно-восстановительные свойства веществ обусловлены свойствами элементов, входящих в их состав. Функции окислителя и восстановителя могут быть совмещены в одном и том же веществе.

Атомы элементов, находящихся в высшей степени окисления (Co(+3), Sn(+4), N(+5), S(+6), Mn(+7), Xe(+8) и др.) не могут больше отдавать электроны, а способны лишь их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *высших* степенях окисления обладают *окислительными* свойствами.

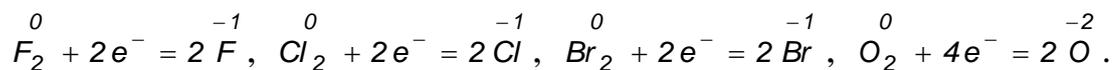
Атомы элементов, находящихся в низшей степени окисления (I(-1), S(-2), P(-3), C(-4) и др.) не могут больше принимать электроны, а способны лишь их отдавать. Поэтому вещества, содержащие элементы *низших* степенях окисления обладают *восстановительными* свойствами.

Атомы элементов, находящихся в промежуточной степени окисления (C(+2), Cl(+3), N(+4), Mn(+6) и др.) в зависимости от внешних условий способны либо отдавать электроны, либо их присоединять. Поэтому вещества, содержащие элементы *промежуточных* степенях окисления обладают *окислительно-восстановительной двойственностью* свойств.

Основные окислители и восстановители можно разделить на несколько групп по их химическому строению. Рассмотрим эти группы подробнее.

Окислители

1 Простые вещества Наиболее активные неметаллы (галогены: F₂, Cl₂, Br₂, I₂, кислород O₂) обладают ярко выраженными окислительными свойствами.



2 Кислородсодержащие кислоты и их соли

Азотная кислота (HNO₃) Окислительные свойства обусловлены атомом азота, находящимся в степени окисления +5. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются NO₂, NO, N₂ и NH₃ (NH₄NO₃) в которых азот соответственно имеет степень окисления +4, +2, 0 и -3. С понижением концентрации кислоты увеличивается глубина ее восстановления. Часто при восстановлении HNO₃ одновременно протекает несколько химических реакций. В химических реакциях азотной кислоты любой концентрации с металлами водород не образуется.

Соли азотной кислоты – нитраты обладают окислительными свойствами только в очень кислых растворах или в твердом состоянии при высокой температуре.

Серная кислота (H₂SO₄) Окислительные свойства обусловлены атомом серы, находящимся в степени окисления +6. В зависимости от силы восстановителя продуктами восстановления кислоты являются SO₂, S и H₂S в которых сера соответственно имеет степень окисления +4, 0 и -2. Окислительные свойства присущи только концентрированным растворам кислоты.

Соли серной кислоты – сульфаты окислительными свойствами не обладают.

Перманганат калия (KMnO₄) Окислительные свойства обусловлены атомом марганца, находящимся в максимальной степени окисления +7. Окислительная активность перманганата и глубина его восстановления определяется характером среды. В кислой среде окислительные свойства перманганат-ионов выражены в максимальной степени, продуктом восстановления служат ионы Mn²⁺. В нейтральной среде KMnO₄ восстанавливается до нерастворимого в воде диоксида марганца MnO₂. В щелочной среде восстановление перманганата калия протекает до K₂MnO₄.

Хромат и дихромат калия (K₂CrO₄ и K₂Cr₂O₇) Окислительные свойства веществ обусловлены атомом хрома, находящимся в степени окисления +6. Окислительные свойства наиболее выражены в кислой среде (при этом хромат калия переходит в бихромат). Продуктом восстановления является ион Cr³⁺, в котором степень окисления хрома равна +3.

3 Соединения, содержащие атомы металлов в высоких степенях окисления Для многих металлов характерно несколько степеней окисления (железо (+2) и (+3), олово (+2) и (+4), кобальт (+2) и (+3) и др.), поэтому атомы металлов могут восстанавливаться переходя в более низкую степень окисления.

4 Соединения, содержащие водород в степени окисления +1 К данным соединениям относятся, прежде всего, кислоты и вода. Кислоты взаимодействуют с металлами с образованием газообразного водорода. Наиболее сильные восстановители (щелочные и щелочно-земельные металлы, магний и др.) способны восстанавливать водород, входящий в состав воды.

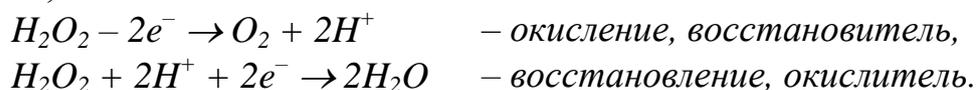
Восстановители

1 Простые вещества Поскольку металлы могут находиться только в положительной степени окисления, все они будут являться восстановителями. Однако восстановительная активность металлов различна. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочно-земельные металлы, магний, алюминий, цинк; наименее активные восстановители – это медь, ртуть, серебро, золото, платина. В кислой среде основными продуктами окисления металлов являются соответствующие катионы. Помимо металлов восстановительной способностью обладают и некоторые неметаллы: водород, углерод, фосфор, сера.

2 Бескислородные кислоты и их соли Данные соединения (HI, HBr, HCl, H₂S, H₂Se и др.), чья восстановительная активность обусловлена анионами, в которых атомы неметаллов находятся в низших степенях окисления, при окислении обычно образуют простые вещества (I₂, Br₂, Cl₂, S, Se и др.).

3 Соединения, содержащие атомы металлов в низких степенях окисления При окислении этих соединений атомы металлов повышают свою степень окисления (медь от +1 до +2, железо от +2 до +3, таллий от +1 до +3 и т.д.).

Ряд химических соединений обладает *окислительно-восстановительной двойственностью*. К ним относятся пероксид водорода, азотистая кислота и ее соли – нитриты и некоторые другие вещества. Двойственность свойств этих веществ обусловлена наличием в них атомов элементов, находящихся в промежуточной степени окисления. Так, пероксид водорода (H₂O₂) благодаря кислороду в нехарактерной для него степени окисления –1 в зависимости от свойств реагирующего с ним соединения способен проявлять либо окислительные, либо восстановительные свойства:



1.8 Гальванические элементы

1.8.1 Двойной электрический слой. Электродный потенциал

Рассмотрим процессы, протекающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду.

Для всех металлов (Me) характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы (катионы) металла (Meⁿ⁺), а электроны остаются на пластинке, в результате чего она приобретает отрицательный заряд. Между отрицательно заряженной поверхностью пластинки и перешедшими в

раствор положительными ионами возникает электростатическое притяжение, что препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор, т.е. процесс растворения металла прекращается. Одновременно развивается противоположный процесс: ионы металла из раствора, подходя к поверхности пластины, принимают от нее электроны, превращаясь в нейтральные атомы (рис. 1.8.1). Таким образом, между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:

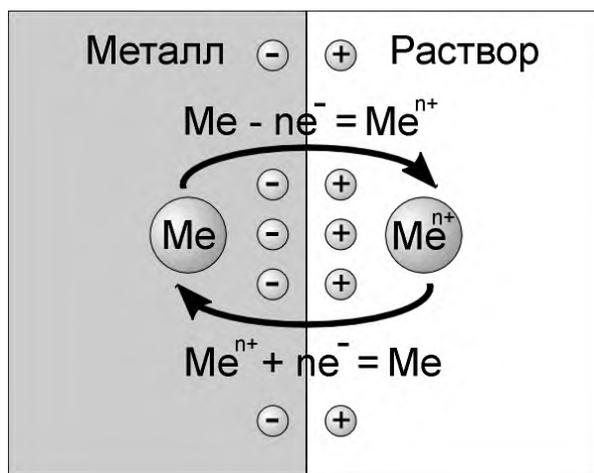
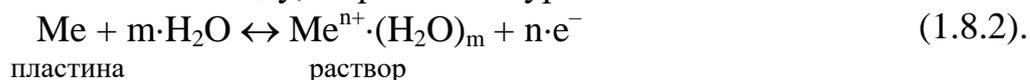


Рисунок 1.8.1 Схема, иллюстрирующая механизм образование двойного электрического слоя на границе металл-раствор.

В реальных системах катионы металлов, находящиеся в растворе, всегда окружены оболочкой из полярных молекул воды, т.е. гидратированы. Поэтому более правильно процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в воду, выражаются уравнением:



Гидратированные катионы металла (положительный заряд), которые скопились возле поверхности пластинки (отрицательный заряд), обеспечивают возникновение на границе раздела двух фаз (металл-раствор) двойного электрического слоя (ДЭС), характеризующегося некоторой разностью электростатических потенциалов.

Если погрузить пластинку не в воду, а в раствор соли этого же металла, то также возникает ДЭС, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный (например, цинк), то равновесие процесса (1.8.2) сдвигается вправо, вследствие чего пластинка заряжается отрицательно (рис. 1.8.2.а). В том случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный (например, медь), равновесие процесса (1.8.2) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рис. 1.8.2. б).

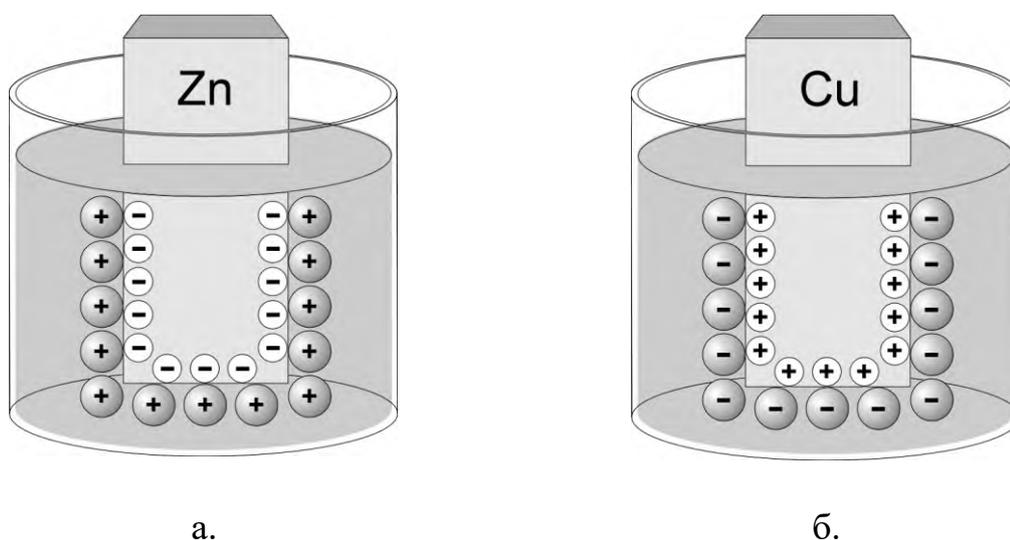


Рис.1.8.2 Образование ДЭС в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металлов.

Поскольку в случае двойного электрического слоя металл и жидкая фаза (раствор) имеют заряды противоположного знака, между ними возникает определенная разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом* (E). Электродному потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Таким образом, пластинка металла и раствор его соли вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла и растворителя, концентрации его ионов в растворе, от температуры и рН среды.

1.8.2 Стандартный электродный потенциал и методы его измерения

Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике используется его относительное значение, т.е. измеряется разность потенциалов исследуемой системы и потенциалом некоторого электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Потенциал водородного электрода, в котором концентрация (или, более строго, активность) ионов водорода равна 1 моль/л, температура 298К, парциальное давление 101.325 кПа (1 атм.), получил название *стандартного водородного потенциала*, а его численное значение условно принято равным нулю:



Для сравнения электродных потенциалов различных окислительно-восстановительных систем, необходимо, чтобы они также были измерены при стандартных условиях. Таковыми являются концентрация (активность) всех веществ, кроме растворителя, равная 1 моль/л, рН=0, температура 298°К, давление газообразных веществ 101,325 кПа; если в системе есть

твердые вещества, то они должны присутствовать в виде самостоятельных чистых фаз. Потенциалы, соответствующие таким условиям, носят название *стандартных электродных потенциалов*, обозначаются E° и измеряются в Вольтах (В). Значения стандартных электродных потенциалов измеряются экспериментально или рассчитываются на основании термодинамических величин и являются справочными данными.

При использовании справочных данных следует помнить, что:

1. Значения электродных потенциалов в справочниках относят к полуреакции *восстановления* (электроны находятся в *левой* части уравнения);
2. При записи полуреакции в обратном направлении *знак потенциала не изменяется*;
3. При умножении уравнения полуреакции на какое-либо число *значение потенциала не изменяется*.

Стандартные электродные потенциалы могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Знак E° соответствует заряду данного электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

В силу значительных конструктивных трудностей стандартный водородный электрод используется очень редко. Намного чаще на практике в качестве электрода сравнения применяют *хлорсеребряный* электрод. Он представляет собой серебряную проволочку, погруженную в раствор соляной кислоты, в котором взвешен осадок малорастворимого хлорида серебра. Процесс, протекающий на данном электроде выражается уравнением:



Важнейшее практическое значение имеет *стеклянный* электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода (H^+) в растворе. Это позволяет с высокой точностью определять водородный показатель (рН) среды. Различные типы *ион-селективных* электродов служат для химического анализа, например, для определения уровня содержания нитратов в почвах.

1.8.3 Уравнение Нернста

При условиях отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме:



где Ox - окисленная форма вещества, а Red - его восстановленная форма, определяется по *уравнению Нернста*:

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1.8.3).$$

где $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ и $E^\circ_{\text{Ox}/\text{Red}}$ - соответственно электродный и стандартный электродный потенциалы системы; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - постоянная Фарадея; n - число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе (т.е. стехиометрический коэффициент, стоящий перед электронами в

уравнении электрохимической реакции); [Ox] и [Red] - молярные концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм соединения.

Уравнение Нернста названо в честь его открывателя - немецкого электрохимика, лауреата Нобелевской премии по химии, Вальтера Нернста.

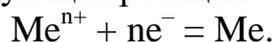
Для удобства расчетов в уравнение Нернста можно подставить значения постоянных ($R = 8,314$ кДж/(моль·К) и $F = 96494$ Кл/моль) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным (умножая на 2,3). Тогда, при температуре 298К уравнение Нернста примет вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{8.31 \cdot 298}{n \cdot 96464} \cdot 2.3 \cdot \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} =$$

$$= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}.$$

Рассмотрим приложение уравнения Нернста для двух практически важных электродов – металлического и водородного.

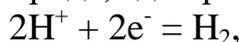
1) В случае *металлического электрода*, представляющего собой пластину соответствующего металла, погруженную в раствор соли данного металла, будет протекать следующая реакция:



При этом окисленной формой будут являться ионы металла: $[\text{Ox}] = [\text{Me}^{n+}]$, а восстановленной формой – сам металл: $[\text{Red}] = [\text{Me}]$. Поскольку концентрация металла как твердого вещества, является константой, электродный потенциал будет определяться только концентрацией ионов металла, и уравнение Нернста имеет вид:

$$E(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) = E^{\circ}(\text{Me}^{n+} / \text{Me}) + \frac{0.059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (1.8.4).$$

2) В случае *водородного электрода*, где протекает следующая реакция:



окисленной формой являются ионы водорода: $[\text{Ox}] = [\text{H}^{+}]$, а восстановленной формой – газообразный водород: $[\text{Red}] = [\text{H}_2]$. Так как газообразный водород непрерывно удаляется из зоны реакции, электродный потенциал определяется только концентрацией ионов водорода H^{+} :

$$E(\text{H}^{+} / \text{H}_2) = E^{\circ}(\text{H}^{+} / \text{H}_2) + \frac{0.059}{2} \lg [\text{H}^{+}]^2 = E^{\circ}(\text{H}^{+} / \text{H}_2) + 0.059 \lg [\text{H}^{+}].$$

Поскольку стандартный потенциал водородного электрода равен нулю ($E^{\circ}(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = 0\text{В}$) и учитывая, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^{+}]$, получаем:

$$E(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = -0.059\text{pH} \quad (1.8.5).$$

Формула (1.8.5) позволяет определять потенциал водородного электрода при различных значениях pH. Так, в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) $E(\text{H}^{+}/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 7 \approx -0,41\text{В}$.

1.8.4 Электрохимический ряд напряжений металлов

Если расположить металлы в порядке увеличения их стандартных электродных потенциалов, то получится *электрохимический ряд напряжений*

металлов (часто используется название - ряд стандартных электродных потенциалов) (таблица 1.8.1).

Таблица 1.8.1 Электрохимический ряд напряжений металлов

| Полуреакция | $E^\circ, \text{В}$ | Полуреакция | $E^\circ, \text{В}$ |
|-------------------------------------|---------------------|---|---------------------|
| $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$ | -3.045 | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$ | -0.763 |
| $\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$ | -2.925 | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ | -0.441 |
| $\text{K}^+ + e^- = \text{K}$ | -2.924 | $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 (\text{pH}=7)$ | -0.413 |
| $\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$ | -2.923 | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$ | -0.404 |
| $\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$ | -2.905 | $\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$ | -0.336 |
| $\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$ | -2.888 | $\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$ | -0.277 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$ | -2.864 | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$ | -0.234 |
| $\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$ | -2.711 | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ | -0.141 |
| $\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$ | -2.522 | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$ | -0.126 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$ | -2.370 | $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 (\text{pH}=0)$ | 0.000 |
| $\text{Sc}^{3+} + 3e^- = \text{Sc}$ | -2.077 | $\text{Bi}^{3+} + 3e^- = \text{Bi}$ | 0.317 |
| $\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$ | -1.847 | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ | 0.338 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$ | -1.700 | $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$ | 0.796 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$ | -1.192 | $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ | 0.799 |
| $\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$ | -1.125 | $\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$ | 0.915 |
| $\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$ | -0.852 | $\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$ | 1.498 |

Положение металла в электрохимическом ряду напряжений позволяет охарактеризовать его окислительно-восстановительные свойства. Чем более отрицателен электродный потенциал, тем выгоднее образование гидратированного иона металла и тем сильнее проявляет металл себя как восстановитель. По мере увеличения потенциала восстановительная активность металла падает.

В целом в электрохимическом ряду напряжений наблюдаются следующие закономерности.

1) Металлы, расположенные в ряду напряжений выше водорода, т.е. имеющие отрицательное значение электродного потенциала, способны растворяться в обычных кислотах (т.е. кислотах, не обладающих окислительными свойствами и не являющимися комплексообразователями).

2) Металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем $-0,41 \text{ В}$, могут вытеснять водород из воды. Однако, практически, вследствие образования на металлической поверхности оксидных пленок, обладающих защитным действием, эта способность проявляется только у щелочных и щелочноземельных металлов.

3) Металлы (за исключением щелочных и щелочно-земельных), имеющие более отрицательный потенциал, способны вытеснять металлы с большим потенциалом из водных растворов их солей.

Важно отметить, что электрохимический ряд напряжений металлов применим *только* к водным растворам. В случае неводных растворов (например, аммиака) или расплавов величины потенциалов и последовательность их изменения могут значительно отличаться.

1.8.5 Гальванический элемент Даниэля

Химическими источниками тока (ХИТ) называются устройства, посредством которых свободная энергия химических процессов превращается в электрическую энергию.

С момента своего изобретения химические источники тока длительное время являлись единственными источниками электрической энергии, пригодными для практического использования. До их появления были известны только законы электростатики и не существовало понятия электрического тока. Именно ХИТ позволили начать изучение электричества и его применения в различных областях.

Гальванический элемент - это источник электрического тока одноразового (непрерывного или с перерывами) действия, т.к. в нем протекают практически необратимые в обычных условиях химические реакции. Реагенты (окислитель и восстановитель), входящие в состав гальванического элемента, расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать и его нельзя перезарядить.

Элемент Даниэля состоит из медной пластинки (Cu), погруженной в раствор сульфата меди (CuSO₄) и цинковой пластинки (Zn), погруженной в раствор сульфата цинка (ZnSO₄). Таким образом, электролиты между собой непосредственно не сообщаются, но для обеспечения ионной проводимости два раствора соединены между собой *солевым мостиком*. Солевой мостик - это перевернутая U-образная трубка, наполненной насыщенным раствором хлорида калия (KCl). Для того, чтобы раствор хлорида калия не выливался, концы солевого мостика закрыты ватными тампонами.

Рассмотрим процессы, протекающие в элементе Даниэля:

1) Когда элемент разомкнут, химическая реакция в нем не протекает. Тем не менее, на поверхности электродов устанавливаются электрохимические равновесия:



и формируется двойной электрический слой. Поскольку цинк - химически активный металл равновесие процесса (1.8.6) для этого металла будет сдвинуто вправо, и цинковая пластинка зарядится отрицательно. В случае меди, как малоактивного металла, равновесие сдвинуто влево, и на медной пластинке возникнет положительный заряд.

2) При замыкании гальванического элемента из-за разности потенциалов электроны от цинкового электрода начнут по внешней цепи перемещаться к медному.

Поскольку электроны непрерывно покидают цинковую пластинку, равновесие процесса (1.8.6) смещается в сторону продуктов реакции. Цинк при этом окисляется: атомы цинка превращаются в ионы цинка и, гидратируясь, переходят в раствор, а высвобождающиеся электроны по внешней цепи движутся к медному электроду:



На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с ионами меди из раствора с образованием атомов меди, выделяющиеся на электроде в виде металла:



Так как на цинковом электроде происходит процесс окисления, цинк в элементе Даниэля является анодом. На медном электроде протекает реакция восстановления, поэтому медь служит анодом.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе Даниэля, можно получить складывая уравнения анодного (1.8.7) и катодного (1.8.8) процессов:



В результате процесса (1.8.9) возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток. Поэтому данная реакция называется *токообразующей*.

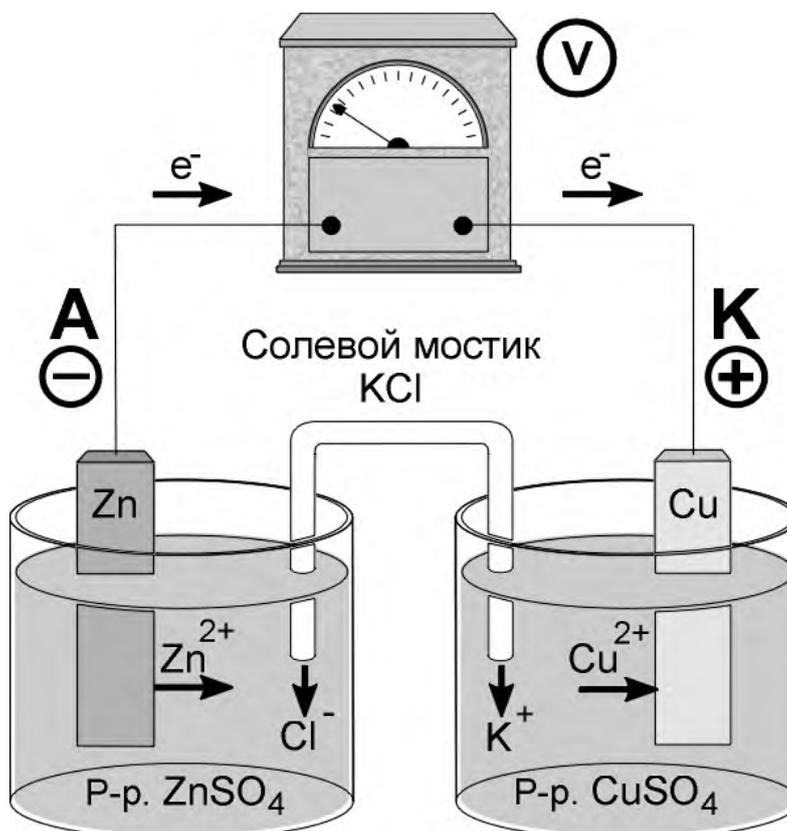
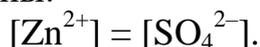
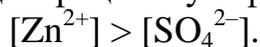


Рисунок 1.8.3 Элемент Даниэля.

Рассмотрим процессы, протекающие в электролитах в анодном и катодном пространствах. Первоначально, когда внешняя цепь незамкнута, в анодном пространстве концентрации ионов цинка (Zn^{2+}) и анионов кислотного остатка (SO_4^{2-}) равны:

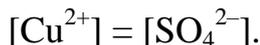


Однако, по мере работы гальванического элемента цинковая пластинка растворяется и в раствор переходят избыточные ионы цинка, поэтому их концентрация превышает концентрацию сульфат-ионов:

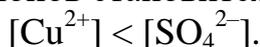


Для компенсации избыточных ионов цинка из солевого мостика в анодное пространство начинают переходить отрицательно заряженные хлорид-ионы (Cl^-).

В катодном пространстве наблюдается противоположная картина. Когда цепь незамкнута, концентрация ионов меди (Cu^{2+}) и ионов кислотного остатка (SO_4^{2-}) одинакова:



Если же внешнюю цепь замкнуть, то ионы меди восстанавливаясь, покидают раствор, и сульфат-ионов становится больше:



Чтобы нейтрализовать избыточные сульфат-ионы, из солевого мостика в катодное пространство поступают положительно заряженные ионы калия (K^+).

Краткая схема процессов, протекающих в гальваническом элементе Даниэля приведена на рис. 1.8.3.

Несмотря на то, что конструкция элемента Даниэля сложнее элемента Вольта, этот химический источник тока имеет больше преимуществ. В частности, при размыкании внешней цепи химическая реакция в элементе прекращается и источник тока можно сохранять в течение длительного времени.

1.8.6 Составление схемы гальванических элементов

Для краткой характеристики гальванического элемента принято записывать его схему, в которой указываются окислители и восстановители, принимающие участие в токообразующей реакции. Первоначально указывается материал анода; затем ионы (или вещества), с которыми он находится в равновесии; затем ионы (или вещества), с которыми в равновесии находится катод и, наконец, материал катода. Граница раздела между веществами, находящимися в разных фазах (например, разных агрегатных состояниях) обозначается вертикальной чертой. Граница раздела между катодным и анодными пространствами обозначается двумя вертикальными чертами. Например, схема элемента Даниэля имеет вид:



Схемы широко используются в практической электрохимии, так как являются достаточно удобными для упрощенного представления об устройстве и составе гальванических элементов.

1.8.7 Электродвижущая сила и напряжение гальванического элемента

Как было сказано выше, причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность потенциалов электродов (ΔE). С физической точки зрения разность

электродных потенциалов это – *электродвижущая сила* гальванического элемента (ЭДС). Поскольку в гальваническом элементе протекает самопроизвольная реакция, т.е. ток вырабатывается, то:

$$\Delta E > 0.$$

При этом потенциал катода больше потенциала анода ($E_K > E_A$), и в процессе работы гальванического элемента электроны перемещаются от отрицательно заряженного анода к положительно заряженному катоду. Поэтому ЭДС можно рассчитать по формуле:

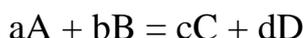
$$\Delta E = E_K - E_A \quad (1.8.10).$$

При расчете ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных электродов в формулу (8.10) необходимо подставлять стандартные значения электродных потенциалов:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_K - E^\circ_A \quad (1.8.11),$$

где ΔE° – стандартная ЭДС гальванического элемента.

Если же условия работы гальванического элемента отличаются от стандартных, то в формулу (1.8.10) необходимо подставлять уравнения Нернста для соответствующих полуреакций. Поэтому в общем виде, для химической реакции:



ЭДС (ΔE) можно рассчитать по формуле:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.8.12),$$

где ΔE° – стандартная ЭДС; $[A]$, $[B]$ и $[C]$, $[D]$ – молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции соответственно; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура, n – число электронов, принимающих участие в элементарной электрохимической реакции. Для более точных расчетов вместо молярной концентрации следует использовать значения активности ионов, принимающих участие в реакции.

Реальное *напряжение* (U) гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за поляризации и омических потерь:

$$U = \Delta E - I \cdot R - \eta,$$

где I – сила тока; R – омическое сопротивление; η – поляризация элемента, равная сумме поляризаций анода и катода.

Таким образом, напряжение при разряде зависит от ЭДС элемента т.е. в основном обусловлено: типом и свойствами активных материалов электродов; составом и концентрацией электролита и деполяризатора; поляризацией; омическими потерями и температурой гальванического элемента.

По мере работы элемента (разряда) уменьшается концентрация исходных реагентов и увеличивается концентрация продуктов реакции, поэтому в соответствии с уравнением (1.8.12) ЭДС элемента уменьшается. Вследствие этого при разряде элемента напряжение его постепенно падает. С

ростом же температуры напряжение гальванического элемента, как правило, немного возрастает.

1.9 Коррозия металлов

1.9.1 Классификация коррозионных процессов

Коррозией металла называется его самопроизвольное разрушения в результате физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

По механизму протекания коррозионного процесса различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое взаимодействие металла с окислителем, например:



Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с кислородом воздуха при высоких температурах, при разрушении металлических частей нефтепроводов, по которым транспортируется сернистая нефть и т.д.

Электрохимическая коррозия возникает в средах, обладающих ионной проводимостью. Она протекает в водных растворах электролитов (солей, кислот, щелочей, морской воде и т.д.), в атмосфере влажных газов, в почве.

По характеру разрушения поверхности коррозию можно разделить на *равномерную* и *местную*. *Равномерная* или *общая* коррозия более-менее равномерно распределяется по всей поверхности металла. *Местная* или *питтинговая* коррозия сосредотачивается на локальных участках металлической поверхности, однако протекает с бóльшей скоростью и приводит к быстрому разрушению конструкции. Внешне местная коррозия проявляется в виде *питтингов* (точек, пятен, язв, полостей в металле).

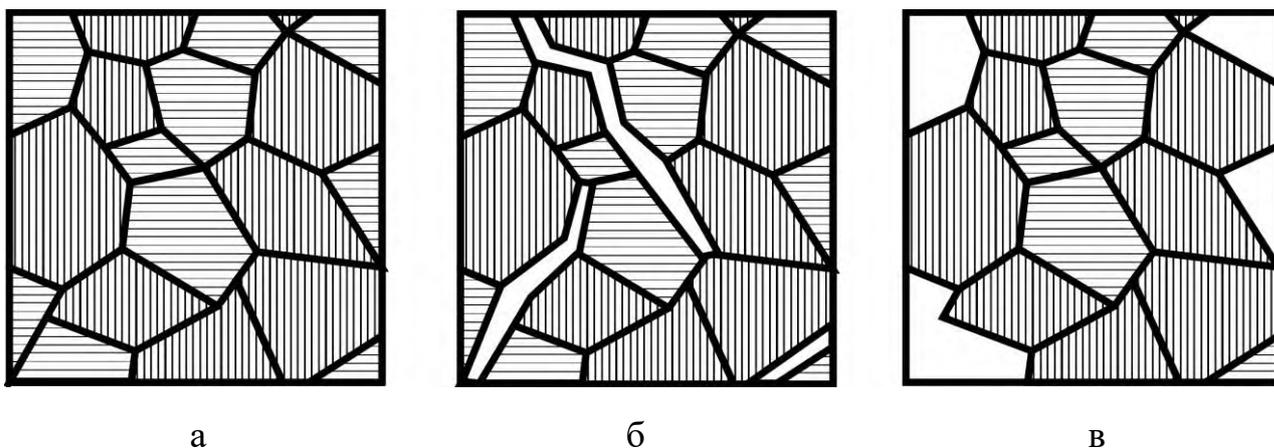


Рисунок 1.9.1 Виды коррозионных разрушений металлов: а – исходный сплав, б – межкристаллитная коррозия, в – избирательная коррозия; Участки с разной штриховкой соответствуют различным компонентам сплава.

Межкристаллитная коррозия представляет собой разрушение металла вдоль границ микрочастиц (зерен). При незначительных общих коррозионных потерях разрушение, как правило, протекает на большую глубину, сопровождается уменьшением прочности и пластичности и приводит к быстрому выходу всей детали из строя. Межкристаллитной коррозии подвержены сплавы железа, никеля, алюминия, имеющие неоднородную структуру.

Избирательная коррозия протекает, если в коррозионной среде растворяется только один компонент сплава.

Характер разрушения структуры металла при различных видах коррозии приведен на рисунке 1.9.1.

Воздействие сильных механических напряжений приводит к ускорению коррозии и может вызывать коррозионное растрескивание конструкции.

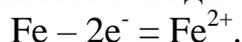
1.9.2 Механизм электрохимической коррозии стали

В отличие от чистых металлов технические сплавы часто содержат инородные включения (примеси). Поверхность сплава также может быть химически неоднородной. Поэтому на поверхности технического металла в агрессивной среде имеются энергетически неоднородные участки с различными значениями потенциала. Таким образом, основной металл и примеси образуют множество коротко замкнутых микроскопических гальванических элементов. Наиболее опасны электроположительные примеси по отношению к основному металлу. В сплавах на основе железа (чугунах и сталях) роль электроположительной примеси часто выполняет *цементит* - карбид железа (Fe_3C):

| | |
|-----------------------|--------------------------|
| $E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$ | $E^\circ(Fe^{2+}/Fe_3C)$ |
| (-) | (+) |
| <i>анод</i> | <i>катод</i> |
| <i>окисление</i> | <i>восстановление.</i> |

Электролитом при атмосферной коррозии может служить любой раствор в виде влаги, поверхностной пленки воды, брызг. В атмосферных условиях в углублениях, имеющих на металле, при достаточно высокой влажности воздуха пары воды конденсируются и образуют пленку, в которой растворяются углекислый газ, сероводород, аммиак и другие газы, содержащиеся в воздухе. В зависимости от характера образующегося раствора (кислая, нейтральная или щелочная среда) электрохимическая коррозия может иметь различный механизм. Рассмотрим процессы, которые происходят при коррозионном разрушении углеродистых сталей в различных условиях.

Коррозия с водородной деполяризацией преимущественно протекает в кислых растворах ($pH < 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:



При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

На участках поверхности стальной конструкции с бóльшими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление окислителей, которыми являются ионы водорода H^+ :



Катодные реакции, протекающие при электрохимической коррозии, принято называть реакциями *деполяризации*. Если ионами-окислителями служат ионы H^+ , то процесс называется коррозией с водородной деполяризацией.

Химические полуреакции при электрохимической коррозии сопровождаются движением электронов в металле и ионов в электролите. Схема, показывающая перемещение основных ионов при коррозии стали с водородной деполяризацией, представлена на рисунке 1.9.2.

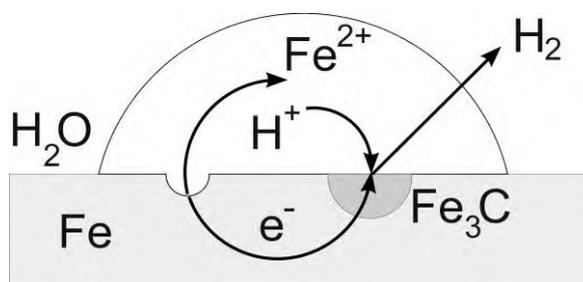


Рисунок 1.9.2 Схема коррозии стали с водородной деполяризацией на микрোগальванопаре железо-цементит.

Коррозия с кислородной деполяризацией преимущественно протекает в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах ($pH > 4$). На участках поверхности стали с меньшим электродным потенциалом начинается анодное окисление железа:

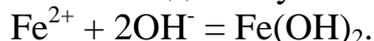


При этом металл в виде гидратированных ионов переходит в раствор.

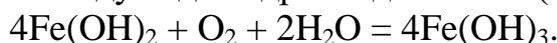
На участках стальной поверхности с бóльшими значениями электродного потенциала происходит катодное восстановление молекул кислорода, которые попадают в капельку электролита из воздуха:



При кислородной деполяризации обычно дополнительно протекают вторичные химические реакции. Так, образовавшиеся в результате растворения железа ионы Fe^{2+} взаимодействуют с гидроксид-ионами:



Образовавшийся в ходе данной реакции гидроксид железа (II) быстро окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



При старении гидроксид железа (III) переходит в полигидрат оксида железа (III) состава $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ - бурое аморфное вещество.

Схема, иллюстрирующая основные процессы при коррозии стали с кислородной деполяризацией, представлена на рисунке 1.9.3.

Цвет продуктов коррозии стали зависит от насыщенности электролита кислородом, температуры, присутствия посторонних веществ и может быть бурым ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), коричневым ($\text{FeO}(\text{OH})$), зеленым ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), черным (Fe_3O_4).

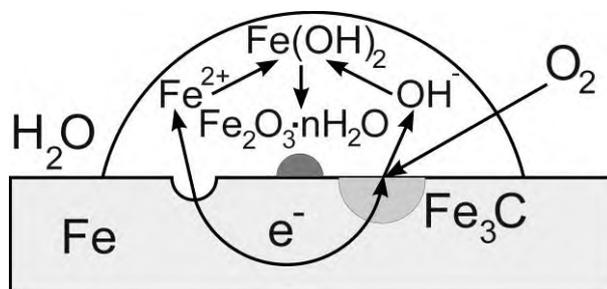
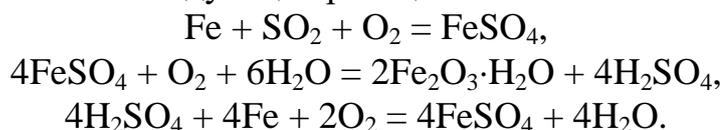


Рисунок 1.9.3 Схема коррозии стали с кислородной деполяризацией на микрогальванопаре железо-цементит.

В реальных условиях коррозионные процессы имеют очень сложный механизм. Практически всегда одновременно протекает и водородная и кислородная деполяризация. В коррозионных процессах также могут принимать участие различные загрязнители, присутствующие в воздухе (оксиды серы, азота, хлороводород, органические вещества).

Коррозия стали под воздействием оксида серы (IV) (SO_2) в последние годы вносит большой вклад в разрушение стальных конструкций. Это связано с большим количеством SO_2 попадающим в атмосферу с дымовыми газами, образующимися при сжигании сернистых топлив (газа, угля, нефти). Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (при комнатной температуре в 1300 раз больше чем кислород), поэтому этот газ является важнейшим компонентом кислотных дождей.

Под воздействием атмосферной влаги, кислорода воздуха и оксида серы (IV) на сталь протекают следующие реакции:



Серная кислота постоянно регенерируется в ходе коррозионного процесса, поэтому сталь разрушается с очень большой скоростью.

Коррозия стали под воздействием хлорид-ионов (Cl^-) играет большую роль при разрушении стальной арматуры внутри бетонных конструкций. Достаточно присутствия в бетоне растворимых хлоридов (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2) в количестве всего 0.15 % от всей массы, чтобы немедленно началось коррозия арматуры. Хлорид-ионы способны в силу своих незначительных размеров легко проникать через защитную оксидную пленку на поверхности металла. При этом первоначально происходит окисление железа:



Образовавшийся комплексный ион способен к дальнейшим превращениям:



В качестве катодной реакции обычно протекает восстановление ионов водорода:

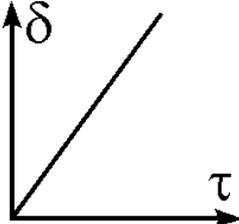
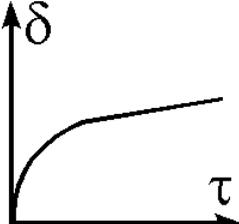
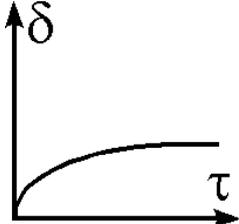


Как видно из приведенных реакций, хлорид-ионы выполняют роль катализаторов реакций коррозии, значительно увеличивая их скорость.

1.9.3 Кинетика коррозионных процессов. Пассивация

Скорость коррозии в значительной степени определяется характером продуктов коррозии. В процессе окисления металлов кислородом воздуха на его поверхности образуется твердая пленка оксидов. Для продолжения коррозии необходимо, чтобы ионы металла или молекулы кислорода (или оба одновременно) диффундировали через эту пленку. Поэтому скорость окисления определяется сплошностью и защитными свойствами поверхностной оксидной пленки и зависит от ее толщины, наличия в ней трещин и других дефектов. Поскольку пленки продуктов коррозии обычно хрупки и малопластичны, образование трещин зависит от того, претерпевает ли пленка в процессе роста растяжения, благоприятствующие ее разрушению, или же она образуется в условиях сжатия. Это в свою очередь определяется соотношением между объемом продуктов коррозии ($V_{\text{КОРРОЗ.}}$) и объемом металла из которого они образовались ($V_{\text{МЕТ.}}$). При этом возможны различные варианты образования оксидных пленок, рассмотренные в таблице 1.9.1.

Таблица 1.9.1. Характеристики различных типов оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов.

| $V_{\text{КОРРОЗ.}}/V_{\text{МЕТ.}} < 1$ | $V_{\text{КОРРОЗ.}}/V_{\text{МЕТ.}} > 1$ | |
|---|---|--|
| Толщина пленки прямо пропорциональна продолжительности окисления: $\delta = k \cdot \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления. | Толщина пленки прямо пропорциональна квадратному корню продолжительности окисления: $\delta^2 = k \cdot D \cdot c(\text{O}_2) \cdot \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления, D - коэффициент диффузии, $c(\text{O}_2)$ - концентрация кислорода в газовой смеси. | Толщина пленки прямо пропорциональна натуральному логарифму продолжительности окисления: $\delta = k \cdot \ln \tau$, где δ - толщина пленки, k - константа, τ - время окисления. |
|  |  |  |

| | | |
|---|---|---|
| Металлы образуют рыхлую, оксидную пленку, препятствующую отводу теплоты, выделяющейся при окислении металла. В результате происходит разогрев металла, и скорость окисления резко возрастает. | Металлы образуют сплошную оксидную пленку. Процесс коррозии тормозится диффузией реагентов через пленку. По мере утолщения пленки скорость окисления уменьшается. | Металлы образуют сплошную плотную оксидную пленку (<i>пассивирующий слой</i>), обладающую высокими защитными свойствами. Пленка предохраняет металл от дальнейшего окисления. |
| Характерно для Li, Na, Ca, Sr, Ba | Характерно для Fe, Co, Ni, Mn | Характерно для Ti, Nb, Zn, Al, Cr |

Наиболее высокими защитными свойствами обладает сплошная, достаточно тонкая прочная и эластичная пленка, имеющая хорошее сцепление с металлом и одинаковый с ним коэффициент линейного расширения. При этом пленка должна иметь оптимальную толщину, чтобы в достаточной степени тормозить диффузию окислителя и ионов металла. Явление повышенной стойкости металлов против коррозии в условиях, когда металл термодинамически реакционноспособен, за счет образования поверхностных защитных соединений называется *пассивацией*.

1.9.4 Методы защиты от коррозии

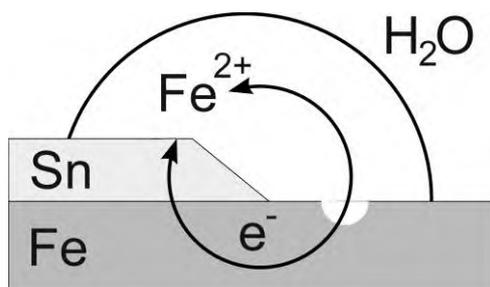
В промышленно развитых странах мира убытки от коррозии и затраты на защиту от нее составляют почти 5% от национального дохода. Так, только в США ежегодные потери от коррозии составляют 15 миллиардов долларов в год. Помимо прямых и косвенных потерь, вызванных разрушением металлических конструкций, коррозия приводит к загрязнению окружающей среды ионами различных металлов. Поэтому вопросы борьбы с коррозией приобретают первоочередное значение.

Существующие в настоящее время методы антикоррозионной защиты можно подразделить на несколько больших групп: легирование металлов, нанесение защитных покрытий, электрохимическая защита, изменение свойств коррозионной среды, рациональное конструирование металлических изделий.

Легирование металлов. Является высокоэффективным способом повышения коррозионной стойкости железных сплавов. Основным легирующим элементом в сталях является хром. Причиной повышенной коррозионной стойкости нержавеющей сталей является образование на их поверхности прочной оксидной пленки, состоящей из оксидов хрома и железа. Для уменьшения межкристаллитной коррозии в состав стали вводится ниобий.

Металлические покрытия. Нанесение на поверхность основного металла слоя металлического покрытия является одним из важнейших методов защиты от коррозии. В качестве материала для покрытия применяют как чистые металлы (никель, цинк, олово, серебро и др.), так и различные сплавы (бронзы, латуни и др.). Механизм защитного действия металлического

покрытия определяется значением его электродного потенциала. При этом возможны два случая (рисунок 1.9.4).

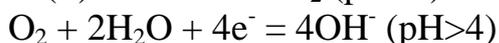
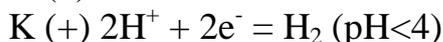
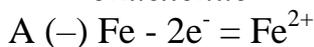


Сталь, покрытая оловом

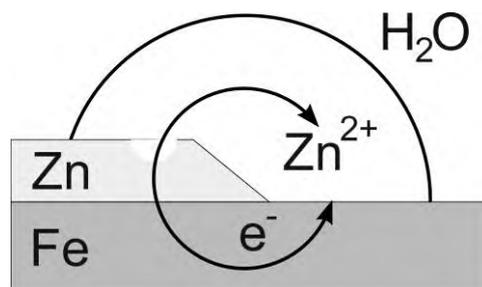
$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < E^{\circ}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

(-) анод катод (+)

окисление *восстановление*



а

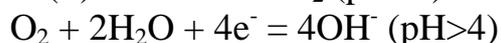
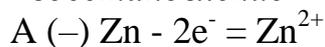


Сталь, покрытая цинком

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

катод (+) (-) анод

восстановление *окисление*



б

Рисунок 1.9.4. Схема коррозии стали при нарушении целостности катодного (а) и анодного (б) покрытий.

1. Если $E_{\text{покрытия}} < E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой анодом будет служить металл покрытия, а катодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары будет происходить растворение защитного покрытия, а основной металл не окисляется. Покрытия данного типа называются *анодными*.

2. Если $E_{\text{покрытия}} > E_{\text{основного металла}}$, то при повреждении целостности такого покрытия возникает гальваническая пара, в которой катодом будет служить металл покрытия, а анодом - основной металл. В процессе электрохимической коррозии такой гальванической пары происходит растворение основного металла, а металл защитного покрытия не окисляется. Покрытия данного типа называются *катодными*. Катодные покрытия эффективно предохраняют от коррозии только при отсутствии повреждений защитного слоя.

Неметаллические неорганические покрытия. Механизм действия неметаллических защитных покрытий основан на изоляции металла от воздействия окружающей среды.

Эмали – тонкие стеклообразные покрытия, наносимые на изделия из металлов и их сплавов и закрепляемые обжигом. Технические эмали наносят в два слоя. Первый грунтовочный слой содержит 50-60% SiO_2 , 2-8% Al_2O_3 , до 30% V_2O_5 , 12-30% Na_2O , 4-10% CaO и другие оксиды. Второй покровный слой придает металлу декоративный вид. В его состав помимо

вышеуказанных оксидов входят SnO_2 , Sb_2O_5 , ZrO_2 , TiO_2 , фториды щелочных металлов.

Оксидные пленки наносят на металлические изделия методом оксидирования. Различают *термическое* (нагревание в атмосфере, содержащей кислород или водяной пар), *химическое* (обработка растворами или расплавами окислителей), *электрохимическое* или *анодное* (при наложении положительного потенциала на обрабатываемую деталь в гальванической ванне) и *плазменное* (обработка в кислородсодержащей низкотемпературной плазме) оксидирование. Разновидностью химического оксидирования является *воронение* стали. Путем обработки стали различными окислителями можно получать на ее поверхности оксидные пленки различного цвета (синего, черного, темно-коричневого). С помощью анодного оксидирования или *анодирования* алюминия можно контролировать толщину оксидной пленки на этом металле.

Фосфатные покрытия представляют собой мелкокристаллические поверхностные пленки, обладающие хорошей механической прочностью, и могут служить в качестве подслоя при нанесении антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Получают фосфатные покрытия путем обработки металла в смеси растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов цинка или марганца.

Антикоррозионные лакокрасочные покрытия. Для защиты оборудования и металлоконструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах, широко используются лакокрасочные покрытия на основе различных полимерных связующих.

Алкидные покрытия. Имеют высокую адгезию к металлу, блеск, прочность на изгиб.

Полиуретановые покрытия. Обладают высокой атмосферостойкостью и хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям. Могут переносить перепады температур от -50°C до $+130^\circ\text{C}$.

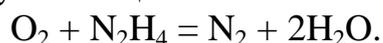
Эпоксидные покрытия. Отличаются высокой адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, малой пористостью и незначительным поглощением влаги, хорошими диэлектрическими свойствами. Эпоксидные покрытия устойчивы к воздействию концентрированных растворов NaOH , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH .

Перхлорвиниловые покрытия и покрытия на основе *хлорсодержащих сополимеров.* Обладают высокой стойкостью к воздействию атмосферы промышленных предприятий, агрессивных газообразных сред, содержащих HCl , SO_2 , SO_3 и т.д. Недостатком является пониженная адгезия к металлам.

Для усиления защитного действия покрытия в его состав вводятся антикоррозионные пигменты. На сегодняшний день в промышленности применяются три основных класса таких пигментов.

Изменение свойств коррозионной среды. Изменение свойств коррозионной среды направлено на снижение концентрации веществ, способствующих коррозии. Для этого в нейтральных средах, где коррозия протекает с участием кислорода, его удаляют деаэрацией (кипячение,

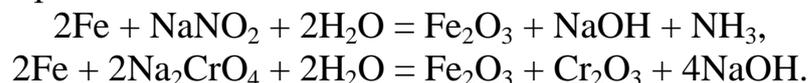
барботажа инертного газа) или восстановлением с помощью гидразина (N_2H_4), сульфитов и некоторых других веществ:



На практике свойства коррозионной среды изменяют с помощью ингибиторов. *Ингибиторами* называются вещества, присутствие которых в агрессивной среде значительно уменьшает скорость коррозионных процессов. Ингибиторы используются главным образом в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора (паровые котлы, системы охлаждения и т.д.). Рабочие концентрации ингибиторов очень маленькие (не более 0,1 г/л).

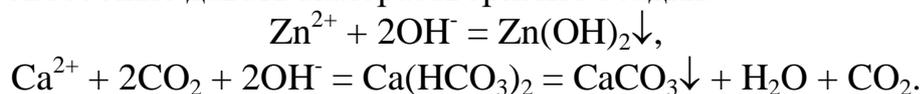
По механизму действия ингибиторы можно разделить на анодные, катодные и смешанные.

Анодные ингибиторы тормозят скорость анодного растворения металла и вызывают его пассивацию. Среди анодных ингибиторов наибольшее распространение получили нитрит натрия ($NaNO_2$), хромат натрия (Na_2CrO_4) и пероксид водорода (H_2O_2), которые окисляют поверхность металлов с образованием прочной оксидной пленки:



Катодные ингибиторы замедляют скорость катодного процесса или уменьшают площадь катодных участков. Важными катодными ингибиторами являются диэтиламин ($(CH_3CH_2)_2NH$), уротропин ($N_4(CH_2)_4$), формальдегид (CH_2O), пиридин (C_5H_5N).

В нейтральных средах эффективными ингибиторами являются ионы металлов, способные давать малорастворимые осадки:



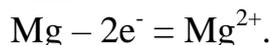
Ингибиторы коррозии широко применяют и для уменьшения коррозии стальной арматуры в бетонах. Поскольку в бетонах всегда присутствуют растворимые хлориды (главным образом в виде $CaCl_2$), то при наличии влаги хлорид-ионы могут вызывать сильную коррозию. Поэтому в состав бетонов часто вводят ингибиторы (нитриты натрия или кальция, бензоат натрия).

Электрохимическая защита. Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Используется электрохимическая защита в основном для защиты от коррозии больших сооружений, эксплуатируемых в средах электролитов. Различают катодную и анодную электрохимическую защиту.

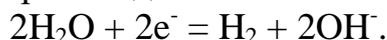
Катодная защита осуществляется путем присоединения защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника электрического тока (*станции катодной защиты*) или к металлу с большим электродным потенциалом (*протекторный анод*). Катодная защита является основным средством предотвращения морской коррозии.

Рассмотрим процессы, протекающие при катодной защите железного трубопровода в морской воде при помощи протекторного анода, изготовленного из магния (рисунок 1.9.5.). Поскольку электродный

потенциал магния меньше, чем потенциал железа, магний будет служить анодом и растворяется при коррозии:



Железо трубопровода является катодом. В отсутствие доступа кислорода воздуха на железном катоде происходит восстановление воды:



Гражданские суда защищают с помощью протекторных анодов, изготовленных из алюминия, цинка или магния, которые размещают вдоль корпуса и вблизи винтов и рулей.

Катодную защиту стальной арматуры в железобетоне применяют для свай, фундаментов, дорожных сооружений и зданий. Для этого арматуру сваривают в единую электрическую схему, а аноды изготавливают из титана, кремнистого чугуна, графита, ниобия.

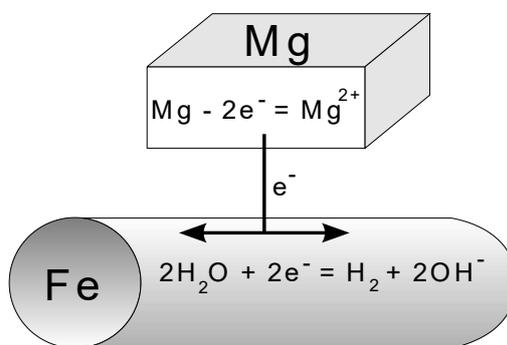


Рисунок 1.9.5. Схема процессов, протекающих при катодной защите железного трубопровода в морской воде с помощью магния.

Анодная защита применяется в химической промышленности для защиты технологического оборудования. Накладывая на металл положительный потенциал добиваются образования на нем оксидной пленки (пассивации металла). Таким образом защищают металлы, работающие в среде серной кислоты, растворов аммиака, минеральных удобрений.

1.10 Электролиз

1.10.1 Основные понятия и определения. Электролиз расплавов

Электролизом называют совокупность окислительно-восстановительных процессов, происходящих при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита с погруженными в него электродами.

Аппарат, в котором проводят электролиз, называется *электролизером* (рисунок 10.1).

Электрод, на котором протекают процессы окисления, называется *анодом*. В электролизере он заряжен положительно (подключен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока).

Электрод, на котором протекают процессы восстановления, называется *катодом*. В электролизере он заряжен отрицательно (подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока).

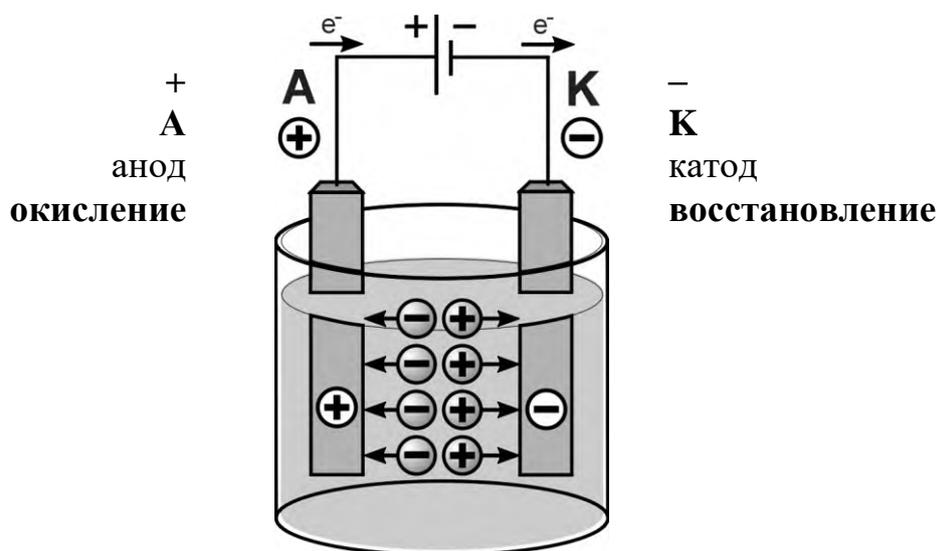


Рисунок 1.10.1 Принципиальная схема электролизера

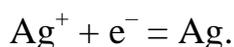
При приложении напряжения катионы (положительно заряженные частицы) движутся к катоду, анионы (отрицательно заряженные частицы) – к аноду, и там происходит их разряд. На аноде ионы отдают электроны, происходит их окисление. На катоде ионы принимают электроны, происходит их восстановление.

Процессами, происходящими при электролизе являются *анодное окисление* и *катодное восстановление*.

Рассмотрим процессы, протекающие при электролизе расплава хлорида серебра. При плавлении соли ($t_{\text{пл}}=455^{\circ}\text{C}$) происходит ее диссоциация на ионы серебра (Ag^+) и хлорид-ионы (Cl^-):



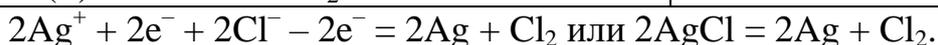
Под воздействием электрического поля положительно заряженные ионы серебра перемещаются к отрицательно заряженному катоду, где происходит их восстановление:



Отрицательно заряженные хлорид-ионы перемещаются к положительно заряженному аноду, где происходит их окисление:



Суммарное уравнение процесса:



Таким образом, в результате электролиза расплава хлорида серебра на катоде образуется металлическое серебро, а на аноде выделяется хлор.

1.10.2 Роль воды при электролизе водных растворов

В электродных процессах не всегда участвуют только катионы и анионы электролита, конкуренцию им составляют молекулы растворителя, в частности, воды – если проводят электролиз водного раствора.

Особенности протекания электрохимических процессов в водных

растворах обусловлены способностью молекул воды подвергаться как окислению (на аноде), так и восстановлению (на катоде). Химические реакции, в которых могут принимать участие молекулы воды, ионы водорода и гидроксид-ионы, приведены в таблице 1.10.1.

Таблица 1.10.1 Химические реакции окисления и восстановления воды

| Анод (+) | | Окисление | | |
|--|--|--|--|---|
| Кислая среда | | Нейтральная среда | | Щелочная среда |
| $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ | | $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ $E^\circ = +1.23 \text{ В}$ | | $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Катод (-) | | Восстановление | | |
| Кислая среда | | Нейтральная среда | | Щелочная среда |
| $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$ | | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = -0.83 \text{ В}$ | | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ |

Кроме того, участие воды в электрохимических процессах при электролизе может привести и к другому результату. Образующиеся в качестве промежуточных продуктов свободные радикалы OH (за счет окисления на аноде гидроксид-ионов) и H (за счет восстановления на катоде ионов водорода) обладают высокой реакционной способностью с сильно выраженными соответственно окислительными и восстановительными свойствами. У поверхности электрода они способны вовлекаться во взаимодействие с растворенными в воде веществами. В таких случаях говорят об окислении в анодном и восстановлении в катодном пространствах.

Различают *первичные* и *вторичные* электродные процессы. Первичные имеют электрохимическую природу, вторичные – неэлектрохимическую. В результате электролиза на электродах (катоде и аноде) выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления (первичные процессы), которые в зависимости от условий могут вступать в реакции с растворителем, материалом электрода, друг с другом (рекомбинация атомов) и т.д. (вторичные процессы).

В ряде случаев на протекание основных процессов при электролизе накладываются побочные реакции: взаимодействие между продуктами электролиза или реакции продуктов с водой. Для предотвращения вторичных реакций между продуктами электролиза используют *диафрагмы* (перегородки между анодом и катодом), препятствующие диффузии определенных ионов.

1.10.3 Разряд катионов. Катодные процессы

Поскольку катод при электролизе имеет отрицательный заряд, то к нему в растворе перемещаются положительно заряженные ионы, а именно катионы металлов (Me^{n+}) или катионы водорода (H^+), мерой химической активности которых является значение стандартного электродного потенциала (таблица 1.10.2). Поэтому поведение катионов при электролизе

будет определяться положением данного металла в электрохимическом ряду напряжений.

Кроме того, из-за потенциального участия молекул воды в процессах восстановления на катоде при записи уравнений электролиза необходимо учитывать возможность протекания сразу нескольких процессов, а также их взаимную последовательность.

При электролизе *на катоде* в первую очередь происходит *восстановление* наиболее активного окислителя, т.е. протекает химическая реакция с *наибольшим* значением электродного потенциала.

Для того чтобы определить, какие процессы будут происходить на катоде при электролизе водного раствора, удобно руководствоваться следующими правилами:

1) Катионы металлов, расположенных в ряду напряжений после водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у водорода), Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} и др. при электролизе почти полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла.

2) Катионы металлов, расположенных в начале ряда (со стандартным электродным потенциалом меньше, чем у алюминия), Li^+ , Na^+ , K^+ , Al^{3+} и др. при электролизе не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды.

3) Катионы металлов, расположенных в ряду после алюминия и до водорода (со стандартным электродным потенциалом больше, чем у алюминия, но меньше, чем у водорода), Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} и др. при электролизе восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды. Восстановление металлов этой группы становится возможным благодаря перенапряжению водорода.

Кроме того, поскольку потенциал реакций восстановления ионов водорода сильно зависит от характера среды (кислая, нейтральная, щелочная):

| | | |
|--|--------------------|--|
| $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.059\text{pH}$, | кислая среда, | $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ В};$ |
| | нейтральная среда, | $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.413 \text{ В};$ |
| | щелочная среда, | $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.826 \text{ В};$ |

при окончательном выборе катодной реакции нужно учитывать еще и значение водородного показателя. Последовательность разрядки катионов при электролизе водных растворов в зависимости от характера среды приведена на рисунке 10.2.

Следует также отметить, что если к раствору, содержащему несколько катионов, приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начинается тогда, когда достигается потенциал разложения катиона с наиболее положительным значением потенциала. Так, при электролизе раствора, содержащего ионы Cu^{2+} ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.338\text{В}$) и Zn^{2+} ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{В}$), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАЗЯДКИ (ВОССТАНОВЛЕНИЯ) КАТИОНОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

| НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА (pH=7) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Стандартный электродный потенциал, E° (Me ⁿ⁺ /Me), В | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Be ²⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Cr ²⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Cd ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | H ⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Pd ²⁺ | Au ³⁺ |
| Li | K | Cs | Ba | Ca | Na | Mg | Be | Al | Mn | Cr | Zn | Fe | Cd | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Ag | Hg | Pd | Au |
| -3.05 | -2.92 | -2.92 | -2.91 | -2.86 | -2.71 | -2.37 | -1.85 | -1.70 | -1.19 | -0.85 | -0.76 | -0.44 | -0.40 | -0.28 | -0.23 | -0.14 | -0.13 | 0.00 | 0.34 | 0.80 | 0.85 | 0.92 | 1.50 |
| Катодные процессы: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Выделение водорода | | | | | | | | | | | | | | Выделение металла | | | | | | | | | |
| 2H ₂ O + 2e ⁻ = H ₂ ↑ + 2OH ⁻ | | | | | | | | | | | | | | Me ⁿ⁺ + ne ⁻ = Me | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| КИСЛАЯ СРЕДА (pH=0) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Стандартный электродный потенциал, E° (Me ⁿ⁺ /Me), В | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Li ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Be ²⁺ | Al ³⁺ | Mn ²⁺ | Cr ²⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Cd ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | H ⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Pd ²⁺ | Au ³⁺ |
| Li | K | Cs | Ba | Ca | Na | Mg | Be | Al | Mn | Cr | Zn | Fe | Cd | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Ag | Hg | Pd | Au |
| -3.05 | -2.92 | -2.92 | -2.91 | -2.86 | -2.71 | -2.37 | -1.85 | -1.70 | -1.19 | -0.85 | -0.76 | -0.44 | -0.40 | -0.28 | -0.23 | -0.14 | -0.13 | 0.00 | 0.34 | 0.80 | 0.85 | 0.92 | 1.50 |
| Катодные процессы: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Выделение водорода | | | | | | | | | | | | | | Выделение металла | | | | | | | | | |
| 2H ⁺ + 2e ⁻ = H ₂ ↑ | | | | | | | | | | | | | | Me ⁿ⁺ + ne ⁻ = Me | | | | | | | | | |

Рисунок 1.10.2 Схема последовательности катодных процессов при электролизе водных растворов

Таблица 1.10.2 Стандартные электродные потенциалы ионов металлов в водных растворах

| Полуреакция | E°, В | Полуреакция | E°, В |
|---|--------|---|--------|
| $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$ | -3.045 | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ | -0.763 |
| $\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$ | -2.925 | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ | -0.441 |
| $\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$ | -2.924 | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ (pH=7) | -0.413 |
| $\text{Cs}^+ + \text{e}^- = \text{Cs}$ | -2.923 | $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$ | -0.404 |
| $\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$ | -2.905 | $\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$ | -0.336 |
| $\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sr}$ | -2.888 | $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$ | -0.277 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$ | -2.864 | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ | -0.234 |
| $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$ | -2.711 | $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ | -0.141 |
| $\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{La}$ | -2.522 | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$ | -0.126 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$ | -2.370 | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ (pH=0) | 0.000 |
| $\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$ | -2.077 | $\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$ | 0.317 |
| $\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$ | -1.847 | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ | 0.338 |
| $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ | -1.700 | $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$ | 0.750 |
| $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$ | -1.192 | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ | 0.799 |
| $\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{V}$ | -1.125 | $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$ | 0.850 |
| $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$ | -0.852 | $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$ | 0.915 |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ | -0.830 | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$ | 1.498 |

1.10.4 Разряд анионов. Анодные процессы

На аноде в электролизере протекают реакции окисления. При электролизе анод имеет положительный заряд, поэтому в растворе к нему перемещаются отрицательно заряженные ионы, в частности анионы кислотных остатков, которые при определенных условиях могут окисляться. В процессах окисления также могут принимать участие и молекулы воды, и даже сам материал, из которого изготовлен анод.

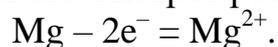
При электролизе *на аноде* в первую очередь происходит *окисление* наиболее активного восстановителя, т.е. протекает химическая реакция с *наименьшим* значением электродного потенциала.

При записи уравнений анодных реакций, таким образом, необходимо учитывать состав электролита и материал анода.

В зависимости от материала, из которого они изготовлены, аноды могут быть:

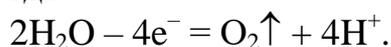
– *нерастворимыми* или *инертными* (Pt, Au, Ir, графит или уголь и др.), которые служат лишь передатчиками электронов и не принимают непосредственного участия в химических процессах;

– *растворимыми* или *активными* (Cu, Ag, Zn, Cd, Ni и т.д.). Активные электроды при электролизе окисляются и могут переходить в раствор в виде ионов. Анод тогда является активным (т.е. происходит его окисление), когда его материал легче отдает электроны, чем анион в растворе (т.е. потенциал процесса $\text{Me} - \text{ne}^- = \text{Me}^{n+}$ самый низкий). Например, при электролизе с магниевым анодом происходит его быстрое растворение:



При электролизе водных растворов солей и кислот с инертным анодом необходимо учитывать особенности поведения анионов, которые можно разделить на две группы:

– анионы кислородсодержащих кислот и их солей с максимальной степенью окисления элемента (SO_4^{2-} , NO_3^- , MnO_4^- , PO_4^{3-} и др.), а также фторид-ион F^- не окисляются на аноде. Вместо них окисляются молекулы воды с выделением кислорода:



– анионы бескислородных кислот и кислородсодержащих кислот с промежуточной степенью окисления элемента (SO_3^{2-} , NO_2^- и др.), а также гидроксид-ион (OH^-) окисляются на аноде. Соответствующие полуреакции и их потенциалы приведены в таблице 1.10.3.

Таблица 1.10.3 Стандартные электродные потенциалы полуреакций окисления анионов

| Полуреакция | $E^\circ, \text{В}$ |
|--|---------------------|
| $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0.401 |
| <i>Бескислородные кислоты</i> | |
| $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ | 1.359 |
| $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- = \text{Br}_2$ | 1.065 |
| $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ | 0.536 |
| $\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} - 8\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$ | 0.149 |

Возможность разрядки анионов иногда зависит и от их концентрации, например, в случае электролиза разбавленных растворов хлоридов происходит выделение кислорода, концентрированных – выделение хлора с примесью кислорода.

1.10.5 Законы электролиза

Основные количественные закономерности, отражающие закон сохранения массы и энергии в электрохимических реакциях, установлены в законах электролиза или законах Фарадея, названных так в честь великого английского ученого Майкла Фарадея (1791-1867), который впервые сформулировал их в 1833 году.

Первый закон электролиза: Масса вещества, образующегося при электролизе пропорциональна силе тока и времени электролиза, т.е. количеству пропущенного электричества.

Второй закон электролиза: Для различных электродных процессов при одинаковом количестве пропущенного электричества массы прореагировавших веществ относятся друг к другу как эквивалентные массы этих веществ.

Оба закона электролиза могут быть объединены одной математической формулой:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}, \quad (1.10.1)$$

где m – масса вещества (г), образующегося при электролизе; M – молярная масса вещества (г/моль); I – сила тока (А); τ – время электролиза

(с); F – постоянная Фарадея (≈ 96500 Кл/моль); n – число электронов, участвующих в электродном процессе. Для реакций восстановления ионов металла, n численно равно степени окисления металла:



Для реакций, протекающих с участием газообразных веществ законы электролиза могут быть записаны в виде:

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F}, \quad (1.10.2)$$

где V – объем вещества (дм^3), выделившегося при электролизе; V_m – молярный объем газа (при нормальных условиях $V_m = 22.4 \text{ дм}^3/\text{моль}$); I – сила тока (А); τ – время электролиза (с); F – постоянная Фарадея (≈ 96500 Кл/моль); n – число электронов, участвующих в электродном процессе. При выделении водорода $n = 2$, а при выделении кислорода $n = 4$, что следует из уравнений соответствующих химических реакций:



Показателем эффективности электролиза является выход по току, η , определяемый как отношение массы вещества, практически полученной в данных условиях электролиза ($m_{\text{практ.}}$), к массе вещества, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея ($m_{\text{теор.}}$). Как правило, выход по току принято выражать в процентах:

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%, \quad (1.10.3)$$

Законы Фарадея относятся к строгим законам, но в ряде случаев могут наблюдаться кажущиеся отклонения от них, вызываемые, например, потерями электричества на протекание параллельных реакций или на зарядку двойного электрического слоя в нестационарных процессах. Устройства, в которых полностью устранены указанные причины, получили название *кулометров*. Кулометры позволяют по массе продуктов электролиза точно установить количество пропущенного электричества.

1.10.6 Уравнения реакций электролиза

Для написания уравнений реакций, проходящих при электролизе, и прогнозирования продуктов электролиза необходимо ответить на некоторые вопросы и учесть ряд обстоятельств. Для этого рекомендуется следующая последовательность действий:

– Определите, проводят электролиз *расплава* или *раствора*? Если это электролиз раствора, то необходимо учесть возможность окисления и восстановления молекул воды.

– Напишите возможные уравнения диссоциации, для того чтобы видеть, какие ионы и молекулы потенциально могут принимать участие в электрохимических реакциях?

– Определите, используется *активный* или *инертный* анод? Если анод активный, то происходит его окисление. Если анод инертный, то определите, что окисляется – анионы или молекулы воды?

– Установите, какие процессы протекают на катоде: восстановления ионов металла или молекул воды?

– Запишите суммарное уравнение электролиза. Учтите, что число электронов, участвующих в катодных реакциях, должно быть равно числу электронов, участвующих в анодных реакциях, для этого составьте электронный баланс.

– Определите, разделены ли диафрагмой катодное и анодное пространства? Если нет, то следует учесть возможность взаимодействия между продуктами электролиза.

1.10.7 Практическое применение электролиза

Процессы электролиза нашли очень широкое и разнообразное прикладное применение. Основными областями использования электролитических процессов в современной технике являются:

- получение простых веществ (металлов и неметаллов);
- *электросинтез* – получение сложных химических соединений;
- *электролитическое рафинирование* – очистка металлов от примесей;
- *гальванотехника* – получение на поверхности основы слоев металлов;
- электрохимическая обработка металлов;
- электрохимическая защита от коррозии;
- процессы водоподготовки (*электрокоагуляция*).

1.11 Химия металлов

1.11.1 Физические свойства металлов. Металлическая связь

Слово металл произошло от греческого слова *μεταλλοη*, что в переводе означает "шахта". Важнейшим критерием для отнесения какого-либо элемента к металлам является наличие у него так называемых металлических свойств, а именно:

- способности хорошо отражать световые волны ("металлического блеска"),
- пластичности (ковкости),
- высокой электропроводности,
- высокой теплопроводности.

В настоящее время границу между металлами и неметаллами в Периодической системе элементов принято проводить по диагонали Be-B, Al-Si, Ge-As, Sb-Te, Po-At. Согласно этому делению к металлам относятся все s-элементы, все d-элементы, все f-элементы и часть p-элементов. Однако резкой границы между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку некоторые элементы, расположенные вдоль условной разграничительной линии, проявляют в своем поведении определенную двойственность. Так, германий имеет металлический блеск, но одновременно обладает полупроводниковой проводимостью. Свойства некоторых элементов сильно зависят от температуры, например, олово при высоких температурах – типичный металл, однако ниже -33°C переходит в полупроводниковую модификацию.

Характерной особенностью металлов является *металлическая связь*, характеризующаяся тем, что их кристаллическая решетка образована положительными ионами, а валентные электроны свободно перемещаются по всему объему решетки. Структуру металла можно представить в виде остова из положительных ионов, погруженного в "электронный газ" из делокализованных электронов, который компенсирует силы взаимного отталкивания положительных ионов.

С точки зрения *зонной теории* у металлов валентная зона и зона проводимости перекрываются. Число незанятых орбиталей в зоне проводимости велико. Поскольку энергии орбиталей в зоне проводимости относительно мало отличаются друг от друга, электроны при очень незначительном воздействии легко переходят с одной орбитали на другую, обеспечивая тем самым высокую тепло- и электропроводность. При повышении температуры все большее число электронов переходит в зону проводимости, что приводит к уменьшению числа вакантных орбиталей в зоне проводимости и соответственно снижению тепло- и электропроводности. Среди всех металлов наибольшую электропроводность имеют серебро, медь, золото, алюминий, наименьшую - ртуть, марганец, ванадий, хром, стронций.

1.11.2 Классификация металлов

Существует несколько подходов к классификации металлов: по физическим свойствам, по использованию в технике и т.д. Наиболее часто используется техническая классификация металлов, согласно которой металлы делят на следующие группы:

1. Черные - Fe и сплавы на его основе,
2. Тяжелые цветные - Cu, Pb, Zn, Ni и Sn,
3. Младшие цветные - Co, Sb, Bi, Hg и Cd,
4. Легкие - Al, Mg, Ca и др.,
5. Драгоценные - Au, Ag, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru,
6. Легирующие - Mn, Cr, W, Mo, Nb, V и др.,
7. Редкие - Ce, Eu, Pm и др.,
8. Радиоактивные - U, Th, Pt и др.

Основным недостатком технической классификации является то, что некоторые металлы можно одновременно отнести к различным группам.

По температуре плавления металлы принято разделять на тугоплавкие, чья температура плавления ($t_{пл.}$) выше 1500°C и легкоплавкие. К тугоплавким металлам относятся вольфрам ($t_{пл.} = 3407^{\circ}\text{C}$), тантал ($t_{пл.} = 2997^{\circ}\text{C}$), молибден ($t_{пл.} = 2620^{\circ}\text{C}$), железо ($t_{пл.} = 1535^{\circ}\text{C}$), хром ($t_{пл.} = 1857^{\circ}\text{C}$) и др. К легкоплавким металлам относятся ртуть ($t_{пл.} = -39^{\circ}\text{C}$), галлий ($t_{пл.} = 30^{\circ}\text{C}$), цинк ($t_{пл.} = 420^{\circ}\text{C}$), свинец ($t_{пл.} = 327^{\circ}\text{C}$), висмут ($t_{пл.} = 271^{\circ}\text{C}$), щелочные и щелочноземельные металлы и др.

По плотности металлы принято делить на легкие, чья плотность меньше 5 г/см^3 , и тяжелые. К легким металлам относятся литий ($\rho = 0.53 \text{ г/см}^3$), магний

($\rho = 1.74 \text{ г/см}^3$), алюминий ($\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$), титан ($\rho = 4.54 \text{ г/см}^3$), кальций ($\rho = 1.55 \text{ г/см}^3$) и др. Высокую плотность имеют осмий ($\rho = 22.59 \text{ г/см}^3$), иридий ($\rho = 22.42 \text{ г/см}^3$), платина ($\rho = 21.45 \text{ г/см}^3$), золото ($\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$) и др.

В химии все металлы разделяют в зависимости от строения внешней и предвнешней электронной оболочки на:

1. s-металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra),
2. p-металлы (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po),
3. d-металлы (все d-элементы),
4. f-металлы (все f-элементы).

В свою очередь из этих групп можно выделить более узкие семейства: *щелочные металлы* (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), *щелочноземельные металлы* (Ca, Sr, Ba, Ra), *платиновые металлы* (Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Ru), *редкоземельные элементы* (Sc, Y, La и все f-металлы).

1.11.3 Распространенность металлов в природе

Средний состав земной коры крайне неравномерен. На долю 9 элементов приходится 99% от массы всей земли. Самым распространенным элементом земной коры является кислород, чья масса составляет 45.2% от массы земной коры, затем следуют кремний (27.2%), алюминий (8.0%), магний (2.8%), натрий (2.3%), калий (1.7%) и титан (0.7%). Содержание других элементов существенно ниже. Например, доля меди в земной коре составляет всего 0.0047%, ртути – 0.0000045%, золота – 0.00000008%. В связи с этим металлы по содержанию в земной коре принято подразделять на два класса: *редкие металлы*, с распространенностью ниже 0.1%, и *распространенные*, чья масса превышает 0.1% от массы земной коры.

подавляющее большинство элементов в природе находится в связанном состоянии. Форма природных соединений металлов, зависят от стандартного электродного потенциала металла. Чем выше химическая активность металла, тем более ярко выраженный солеобразный характер имеют его природные соединения. Так, щелочные металлы находятся в природе в виде хорошо растворимых в воде галогенидов, сульфатов, нитратов, реже, карбонатов. Щелочноземельные металлы и магний встречаются в природе в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов. Алюминий, железо, марганец, титан образуют в основном оксидные руды. Менее активные металлы (никель, кобальт, свинец, молибден и др.) образуют преимущественно сульфидные соединения в составе полиметаллических руд. Металлы, расположенные в электрохимическом ряду напряжений после водорода (медь, серебро, золото, ртуть), встречаются в природе не только в форме руд, но и в самородном состоянии.

Важнейшей проблемой, возникающей при использовании редких металлов, является несоответствие сложившейся структуры потребления и их реального содержания в земной коре. Большая часть редких металлов в земной коре – более 99.9% входит в состав породообразующих минералов в виде примесей и лишь оставшаяся часть способна накапливаться в виде рудных месторождений. Причем для многих редких металлов до сих пор не

установлены нетрадиционные источники в виде крупных месторождений низкосортных руд. Уже в настоящий момент возникают проблемы с обеспечением промышленности в требуемых объемах серебром, ртутью, вольфрамом, оловом.

Для распространенных металлов (титан, марганец, алюминий, железо, магний) в будущем использование не будет ограничено добычей руды, поскольку их содержание в земной коре очень велико. Тем не менее, при получении алюминия в последние годы все чаще вместо бокситов приходится переходить на другие виды сырья.

1.11.4 Промышленное получение металлов. Металлургия

Мировое производство металлов приближается к 1 миллиарду тонн в год. Область науки и отрасли технологии, которые включают производство металлов из природного сырья или из отходов, получение сплавов, обработку металлов и сплавов в холодном или горячем состоянии, их сварку и нанесение металлических покрытий называют *металлургией*.

Металлургическое производство - сложный процесс. Его первая стадия включает в себя подготовку и обогащение руды для отделения пустой породы и увеличения концентрации металла. Исходное сырье измельчают, иногда промывают, а затем выделяют металлическую руду с помощью флотации, магнитной сепарации или других методов.

На следующей стадии сырье переводят в соединение (чаще всего оксид), из которого наиболее удобно выделить чистый металл. Так, медные сульфидные руды обжигают при высоких температурах для получения оксидов. Титансодержащие руды обрабатывают хлором, чтобы перевести титан в хлорид титана (IV).

Затем производят непосредственное получение чистого металла. Поскольку все металлы (за исключением благородных) находятся в природе в окисленном состоянии их выделение сводится к восстановлению. Чем более активным является металл, тем более активный восстановитель для него требуется. Типичными восстановителями для металлургии являются водород, углерод, активные металлы (Al, Zn, Mg, Ca, щелочные металлы).

Выбор подходящего восстановителя определяется не только возможностью протекания самой окислительно-восстановительной реакции ($\Delta G^\circ < 0$), но и протеканием возможных побочных реакций. Так, многие металлы можно восстанавливать с помощью углерода, но с некоторыми он образует устойчивые химические соединения, которые могут существенно изменить свойства чистого металла.

Восстановление металлов происходит, как правило, при высокой температуре. Такие процессы называются *пирометаллургией*. Пирометаллургическим способом получают весь чугун и сталь, большую часть меди, свинца, никеля, титана. Если в качестве восстановителя в пирометаллургии используется углерод, то процесс носит название *карботермия*, если активные металлы, то – *металлотермия*.

Важной разновидностью пирометаллургии является восстановление расплавов соединений металлов с помощью электрического тока (электролиз). Таким образом получают Al из Al_2O_3 , Mg из $MgCl_2$, Ta из Ta_2O_5 и др.

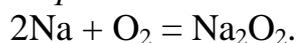
В последнее время все чаще используется извлечение металлов из сырья с использованием химических реакций в водных растворах - *гидрометаллургия*. В качестве восстановителей при этом используют водород, некоторые активные металлы. Гидрометаллургические методы пригодны для извлечения металлов из бедных руд. При этом по сравнению с пирометаллургией существенно упрощается схема процесса, уменьшается загрязнение окружающей среды. Гидрометаллургию используют для получения меди, кобальта, бериллия, циркония, гафния, золота, урана и других металлов.

Металлургическое производство большинства металлов обязательно включает стадию *рафинирования*, т.е. очистки металла от примесей с помощью физических или химических методов.

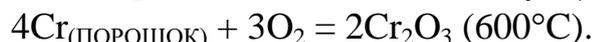
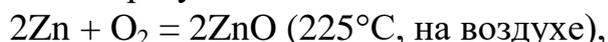
1.11.5 Химические свойства металлов

На внешнем электронном слое у атомов типичных металлов находится небольшое количество электронов, относительно слабо связанных с ядром. По этой причине металлы обладают низкими значениями первого потенциала ионизации и в окислительно-восстановительных реакциях они являются восстановителями (доноры электронов). В ионных химических соединениях и их водных растворах для металлов характерно образование положительно заряженных ионов - катионов. Электроотрицательность атомов металлов ниже, чем у атомов неметаллов, поэтому атомы металлов в составе химических соединений имеют положительную степень окисления.

Металлы (кроме золота, серебра) окисляются кислородом, однако скорость реакции, условия ее протекания, механизм и продукты сильно зависят от природы металла. Так, щелочные металлы (кроме лития) при сгорании на воздухе образуют *пероксиды*:



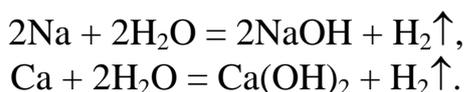
В остальных случаях образуются оксиды:



Большинство металлов энергично взаимодействуют с галогенами (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), образуя соответствующие галогениды (*фториды, хлориды, бромиды, иодиды*):

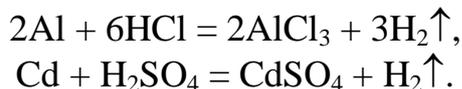


Химическая активность металлов и их соединений в водных растворах определяется их стандартными электродными потенциалами. Щелочные и щелочноземельные металлы, имеющие стандартный электродный потенциал меньше -0.413 В, окисляются водой с выделением водорода:

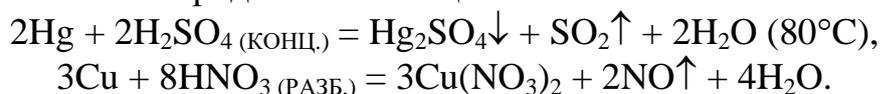


При нагревании с водой реагируют бериллий и магний. Цинк и железо реагируют с водяным паром при высоких температурах.

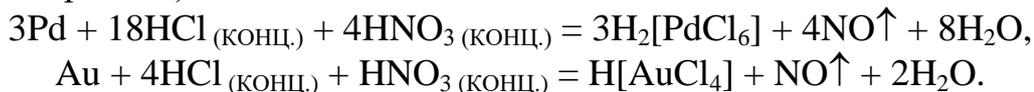
Металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, взаимодействуют с кислотами-неокислителями (соляной, разбавленной серной) с образованием соответствующих растворимых солей и выделением водорода:



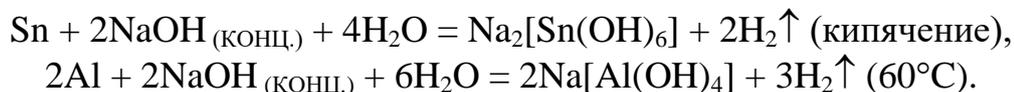
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами (концентрированная серная, азотная), способны растворять некоторые металлы с положительными электродными потенциалами:



Для перевода в раствор малоактивных металлов (золото, платина, палладий и др.) используется смесь кислоты-окислителя (азотная, серная) и кислоты, анионы которой способны выступать в качестве лигандов (соляная, фтороводородная):



Ряд металлов (бериллий, алюминий, цинк, олово, галлий) способны растворяться в концентрированных растворах щелочей за счет образования гидроксокомплексов:



Важным свойством металлов является их способность разрушаться под действием окружающей среды – *коррозия металлов*, которая будет подробно рассмотрена в разделе 2.

Между собой металлы могут образовывать непрерывные твердые растворы (например, в системах Ni-Pt, Pt-Ir, Re-Ru, V-Cr, Cu-Au); ограниченные твердые растворы (Mn-Re, Al-Ni, Cu-Ag, Sn-Ag); *интерметаллические* соединения, обладающие металлической связью и физико-химическими свойствами металлов (VFe_3 , FeAl_2 , CoSn , Ni_3Ga , PrGa_2). Некоторые металлы вообще нерастворимы друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии (Be-Mg, Li-Al, Na-Al).

1.12 Химия высокомолекулярных соединений

1.12.1 Основные определения

Полимеры – это природные и синтетические соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими связями в длинные линейные или разветвленные цепи.

Составное звено – группа атомов, с помощью которой можно описать строение полимера.

Повторяющееся составное звено – составное звено, которое многократно повторяется.

Концевые группы – группы на концах полимерной цепи.

Макромолекула – молекула полимера, состоящая из повторяющихся составных звеньев и концевых групп.

Мономеры – вещества, из которых образуются полимер.

Мономерное звено – это повторяющееся составное звено, имеющее тот же состав, что и мономер, использованный для получения полимера.

Переход от низкомолекулярного соединения к полимеру происходит в результате роста повторяющихся звеньев. Комплекс свойств полимера остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев. Молекулярная масса большинства полимеров больше 5000. Промежуточное положение между низкомолекулярными соединениями и полимерами занимают олигомеры.

Олигомером называется вещество, состоящее из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомеров изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. Молекулярная масса олигомеров лежит в пределах 500 – 5000.

Сополимер – полимер, образованный мономерами двух и более типов.

Полимеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в полимер.

Олигомеризация – это процесс превращения мономера или смеси мономеров в олигомер.

Функциональная группа – часть молекулы, определяющая принадлежность вещества к тому или иному классу соединений и имеющая характерную реакционную способность.

Реакционный центр – активная часть макромолекулы, непосредственно участвующая в химическом взаимодействии.

1.12.2 Численные характеристики

Степенью полимеризации (n) полимера называют число повторяющихся элементарных составных звеньев полимерной цепи. Для большинства синтетических полимеров степень полимеризации находится в пределах 10^2 - 10^4 , для природных полимеров эта величина существенно больше.

Произведение степени полимеризации на молекулярную массу повторяющегося составного звена (M_0) есть молекулярная масса полимера (M):

$$M = n \cdot M_0$$

Химические реакции в процессе синтеза полимеров носят вероятностный характер. По этой причине практически невозможно получить макромолекулы одинаковой длины. Эта неоднородность полимерных

макромолекул по размерам получила название полидисперсности. По этой причине численные характеристики полимеров усредняются по какому либо параметру и носят статистический характер.

Среднечисловая молекулярная масса (M_n) представляет собой отношение массы полимера W к общему числу его макромолекул:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i},$$

где N_i - число молекул с молекулярной массой M_i .

Среднемассовая молекулярная масса (M_w) вычисляется из соотношения:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum f_i M_i$$

Среднемассовая молекулярная масса – это средняя статистическая величина, определяемая массовыми долями молекул каждого размера. Более тяжелые макромолекулы входят в сумму с большим статистическим весом. Для полидисперсных систем $M_n < M_w$.

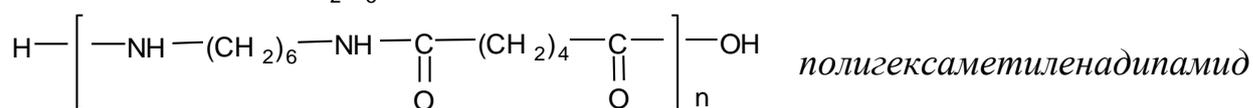
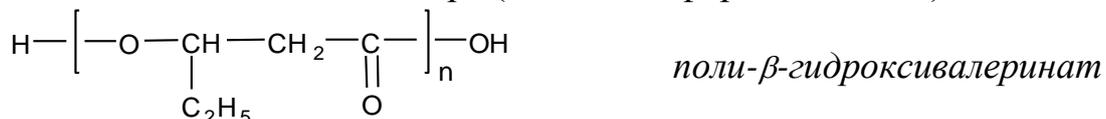
1.12.3 Номенклатура полимеров

На сегодняшний день существуют две различные номенклатуры высокомолекулярных соединений: *рациональная* (исторически сложившаяся) и *систематическая* (рекомендованная ИЮПАК - Международным союзом по теоретической и прикладной химии). На практике для наименования полимера чаще применяют более простую рациональную номенклатуру. Рассмотрим ее основные положения.

Для полимеризационных полимеров название образуется от названия исходного мономера с приставкой *поли-*:



Для поликонденсационных полимеров названия основываются на химическом строении повторяющегося составного звена. Название полимера состоит из приставки *поли-* и названия структурной повторяющейся группы, определяющей собой класс полимера (сложный эфир, амид и т.д.):



Помимо использования химической номенклатуры для наименования многих полимеров и материалов на их основе в повседневном обиходе используются фирменные названия.

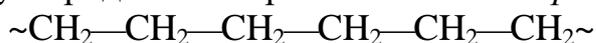
1.12.4 Классификация полимеров

Существует несколько признаков, положенных в основу классификации полимеров.

I. По происхождению полимеры подразделяют на *природные* (входящие в состав животных или растительных организмов), *искусственные* (получаемые модификацией природных) и *синтетические* (получаемые из низкомолекулярных веществ (мономеров)). К природным полимерам относятся белки, целлюлоза, хитин, натуральный каучук, крахмал, нуклеиновые кислоты и др.; к искусственным полимерам относятся многочисленные производные целлюлозы – ацетаты, нитраты и др.; к синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полистирол, полиамиды, силиконы и многие другие.

II. По строению основной цепи макромолекулы полимеры подразделяются на две группы:

1. *Гомоцепные полимеры*. Содержат в основной цепи макромолекулы только атомы одного вида. В случае, когда цепь образована только атомами углерода полимеры называются *карбоцепными*.



полиэтилен



полимерная сера

2. *Гетероцепные полимеры*. Содержат в основной цепи атомы нескольких элементов (углерод, кислород, азот, сера, кремний и др.):



полидиметилсилоксан

III. По химической природе составного повторяющегося звена полимеры подразделяются на несколько групп. К наиболее многочисленным относятся:

Полиолефины – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей атомы водорода или алкильные группы (*полиэтилен, полипропилен, полибутен-1* и др.).

Галогенсодержащие полианы – карбоцепные полимеры, содержащие в качестве заместителей помимо атомов водорода атомы галогенов (*поливинилхлорид, политетрафторэтилен* и др.).

Полиэферы – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы $-\text{CO}-\text{O}-$ (*полибутилентерефталат, поли- β -гидроксибутират* и др.).

Полиамиды – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи амидные группы $-\text{CO}-\text{NH}-$ (*полигексаметиленсебацинамид, поликапроамид* и др.).

IV. По строению макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными либо сшитыми (сетчатыми) (рисунок 15.1).

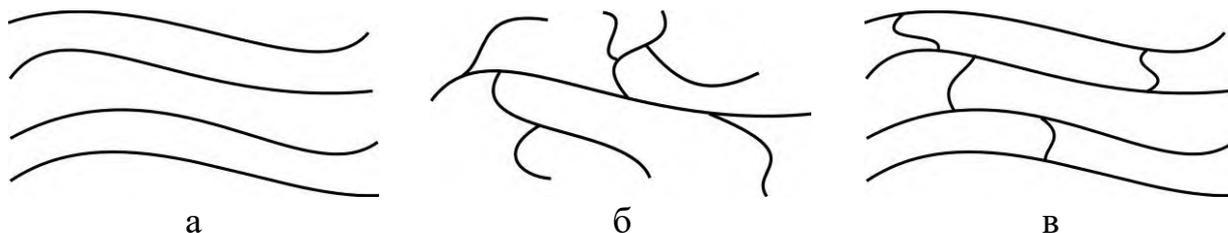


Рисунок 1.12.1 Типы полимеров в зависимости от строения макромолекул: а – линейный полимер; б – разветвленный полимер; в – сшитый полимер.

Линейные полимеры характеризуются плотной упаковкой и поэтому имеют высокую плотность, прочность на разрыв и температуру плавления (например, *полиэтилен высокой плотности, полиоксиметилен и др.*).

Разветвленные полимеры характеризуются рыхлой упаковкой и поэтому имеют меньшую прочность на разрыв и более низкие температуры плавления, чем линейные полимеры (например, *полиэтилен низкой плотности и др.*).

Сшитые или сетчатые полимеры образуются в результате соединения линейных или разветвленных макромолекул поперечными химическими связями с формированием пространственной трехмерной сетки и представляют собой фактически одну большую макромолекулу. Эти полимеры характеризуются высокими твердостью, жесткостью и хрупкостью (например *отвержденные фенолформальдегидные смолы, эпоксидные смолы и др.*).

V. По методу получения полимеры делятся на *полимеризационные* (получаемые в результате реакции полимеризации) и *поликонденсационные* (получаемые реакцией поликонденсации). К полимеризационным полимерам относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др. К поликонденсационным относятся полиамиды, полиэферы, поликарбонаты и др.

Материалы, получаемые на основе полимеров также относят к различным классам:

- пластические массы;
- эластомеры или каучуки;
- волокна.

Пластические массы (пластики, пластмассы) - материалы, основой которых являются высокомолекулярные соединения, которым можно придать необходимую форму при воздействии температуры и (или) давления. В зависимости от поведения при нагревании пластмассы делят на термопласты и реактопласты.

Термопласты (термопластические пластмассы) размягчаются при нагревании и в горячем состоянии формуются в изделия, а при охлаждении затвердевают и сохраняют заданную форму; причем цикл нагревания/охлаждения можно повторять многократно. Макромолекулы термопластов преимущественно линейные, иногда с небольшим разветвлением цепей, поэтому почти полностью отсутствуют сильные межмолекулярные взаимодействия. К термопластам относятся *полиолефины, поливинилхлорид, линейные полиуретаны, полиоксиметилен и др.*

Реактопласты (термореактивные полимеры) размягчаются при нагревании и способны при этом необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, вследствие химических реакций, протекающих под влиянием высокой температуры или катализаторов. Реактопласты, как правило, являются сетчатыми полимерами. К ним относятся *отвержденные эпоксидные смолы, полиэфирные смолы и др.*

Эластомеры – материалы на основе высокомолекулярных соединений обладающие высокоэластическими свойствами, т.е. способные к большим по величине обратимым деформациям. Примером эластомеров являются натуральные и синтетические каучуки: *полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен и др.*

1.12.5 Основные отличия полимеров от низкомолекулярных соединений

Значительная молекулярная масса и цепное строение макромолекул приводит к следующим отличиям в свойствах полимеров от обычных низкомолекулярных соединений:

1. Высокомолекулярные соединения могут существовать только в конденсированной фазе (твердое или жидкое агрегатное состояние). Переход в газообразное состояние без разрушения молекул полимера невозможен.

2. Цепное строение макромолекул приводит к сильному сцеплению между ними, благодаря чему полимеры приобретают пленко- и волокнообразующие свойства.

3. Растворы полимеров обладают высокой вязкостью, вследствие больших размеров макромолекул. Растворение полимеров происходит с очень низкой скоростью. Стадии полного растворения предшествует стадия набухания (одностороннего поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара объемом полимера). Сшитые полимеры с трехмерной структурой неспособны к полному растворению без разрушения химических связей между макромолекулами. Растворы полимеров значительно отклоняются от идеальности, для них не выполняются законы Рауля и Вант-Гоффа.

4. Гибкость макромолекул и их цепное строение обуславливают эластичность полимеров, т.е. способность полимеров к обратимым деформациям под действием небольших нагрузок.

5. Структура полимеров приводит к значительному отличию в скорости и полноте протекания химических реакций от аналогичных с участием низкомолекулярных веществ. Практически всегда протекают побочные химические реакции. Свойства высокомолекулярных соединений могут значительно изменяться под воздействием небольших количеств других химических соединений (сера в реакциях вулканизации, озон в реакциях деструкции, кислоты в реакции гидролиза и т.д.).

1.12.6 Реакции получения полимеров

Для синтеза полимеров из мономеров используют два типа реакций: реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

1. Полимеризация. Как правило, данные реакции служат для получения гомоцепных полимеров. В процессе полимеризации происходит последовательное присоединение мономера к активному центру растущей полимерной цепи. В качестве мономеров в реакциях полимеризации способны выступать либо соединения, содержащие кратную связь (чаще всего $C=C$, реже $C\equiv C$, $C=O$ и др.), либо некоторые циклические соединения. В зависимости от природы активного центра реакции полимеризации

способны проходить по свободно-радикальному, ионному и ионно-радикальному механизмам. Побочные вещества при полимеризации не образуются.

2. *Поликонденсация.* Как правило, служит для получения гетероцепных полимеров. Поликонденсация включает в себя реакции между молекулами мономеров, содержащих две и более функциональные группы (чаще всего $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$). В ходе реакции поликонденсации образуются побочные продукты, чаще всего, вода. Различают два типа данных реакций: *гомополиконденсацию* и *гетерополиконденсацию*.

В гомополиконденсации принимают участие вещества, содержащие в молекуле различные функциональные группы, способные взаимодействовать между собой, в частности, гидроксогруппу ($-\text{OH}$) или аминогруппу ($-\text{NH}_2$) и группу карбоновой кислоты ($-\text{COOH}$).

В гетерополиконденсации принимают участие мономеры, в отдельности неспособные к образованию полимеров, но образующие их между собой. Каждая молекула является носителем двух и более функциональных групп только одного типа.

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Лабораторный практикум

2.1.1 Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1. Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

Первая помощь. При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2. Работа с электрооборудованием. Постоянный и, особенно, переменный электрический ток способен вызывать разнообразные поражения. Электрический ток, проходя через живой организм, оказывает термическое (ожоги), электрохимическое (разложение крови с нарушением ее состава) и биологическое воздействие. Человек ощущает постоянный электрический ток, имеющий силу 5 – 7 мА, переменный – 0.5 -1.5 мА. Поэтому при работе с электрическим током необходимо соблюдать все меры предосторожности. Категорически запрещается касаться руками части электроприборов, находящиеся под напряжением. Для предотвращения электротравматизма применяется электрическая изоляция открытых токоведущих частей приборов, защитное заземление, зануление, защитное отключение и т.д.

Первая помощь. При поражении электрическим током следует немедленно выключить ток рубильником или перерубить провод. Затем следует отделить пострадавшего от электрического прибора или провода, что нужно делать в резиновых перчатках или при помощи сухой веревки (сухой шерстяной ткани). Брать пострадавшего необходимо не за тело, а за одежду.

Если пострадавший находится в сознании, имеет устойчивое дыхание и пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, стесняющую дыхание, создать приток свежего воздуха, растереть и согреть тело и обеспечить полный покой.

Если пострадавший потерял сознание и дышит редко, судорожно, со всхлипыванием, а дыхание постепенно ухудшается или прекращается, то необходимо немедленно вызвать врача и до его прибытия делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Для этого пострадавшего освобождают от стесняющей дыхание одежды, удаляют изо рта посторонние предметы, если рот стиснут, раскрывают его, выдвинув нижнюю челюсть или осторожно разжав зубы дощечкой, металлическим предметом и т.п.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обязательно вызывать врача - независимо от состояния пострадавшего.

3. Работа с электронагревательными приборами. При использовании электронагревательных приборов необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с ними следует ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. При работе с водяной баней нужно следить, чтобы в ней постоянно была вода. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагревательных элементов электрической плитки.

Первая помощь. При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

4. Токсические свойства соединений, используемых в лабораторной работе и меры неотложной помощи при поражении ими.

Соляная кислота (HCl). Серная кислота (H₂SO₄). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

Первая помощь. При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз - обильно промыть водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь - обильное питье, вызвать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксид натрия (NaOH). При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

Первая помощь. При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-ного раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза - немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени.

Дихромат аммония ((NH₄)₂Cr₂O₇), хроматы и дихроматы калия (K₂CrO₄ и K₂Cr₂O₇). При попадании на кожу, глаза, слизистые оболочки кристаллическая соль вызывает химические ожоги. Помимо этого соединения хрома (VI) обладают канцерогенным действием, поражают

центральную нервную систему, оказывают повреждающее действие на репродуктивные органы.

Первая помощь. При попадании растворов на поврежденную кожу немедленно промыть проточной водой в течение 15 минут и наложить повязку с нейтральной мазью. При попадании в глаза – промыть водой не менее 15 минут, закапать 30% раствор альбумида.

Перманганат калия (KMnO_4). Концентрированные растворы при попадании на кожу, глаза, слизистые оболочки вызывают химические ожоги. Продукты восстановления перманганат ионов (диоксид марганца) вызывают окрашивание пораженных органов.

Первая помощь. При попадании растворов на кожу немедленно смыть большим количеством воды. Образующиеся при этом на коже коричневые пятна диоксида марганца можно удалять разбавленным раствором щавелевой кислоты или ее солей. При попадании раствора вовнутрь необходимо сразу принять большое количество воды и вызвать рвоту. Затем принять молоко, яичный белок или крахмальный клейстер. При попадании в глаза - промыть водой не менее 15 мин, закапать 30% раствор альбумида.

Соединения свинца. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). *Нитрат свинца* ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Соединения свинца поражают органы кроветворения, угнетают центральную нервную систему. Их главная опасность состоит в том, что они способны накапливаться в организме, т.е. обладают кумулятивным эффектом.

Первая помощь. При остром отравлении соединениями свинца необходимо немедленно принять вовнутрь 10% водный раствор сульфата магния.

Соли меди, кобальта, никеля и других металлов. Обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

Первая помощь. При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение.

2.1.2 Лабораторная работа «Основные классы неорганических соединений»

Цель работы: изучить взаимосвязь между основными классами неорганических соединений.

Опыт № 1

Определение окраски индикаторов в дистиллированной воде

Налейте в три пробирки по 2-3 мл дистиллированной воды. Добавьте в первую пробирку 2 капли индикатора *фенолфталеина*, во вторую пробирку – 2 капли индикатора *бромкрезолпурпура*, в третью пробирку – 2 капли индикатора *метилового красного*.

Пробы сохраните. Результаты опыта занесите в таблицу:

| № | Индикатор | Среда | Цвет |
|----|-------------------|-------------|------|
| 1. | Фенолфталеин | нейтральная | |
| 2. | Бромкрезолпурпур | нейтральная | |
| 3. | Метиловый красный | нейтральная | |

Опыт № 2

Получение водного раствора гидроксида кальция

Раствор готовится на всю группу!

Растворимость гидроксида кальция в воде мала и составляет всего 0.16 г на 100 г воды при 20 °С. Насыщенный водный раствор гидроксида кальция называется известковой водой и используется в строительстве, водоподготовке, сельском хозяйстве.

1. В химический стакан емкостью 500 мл внесите 1-2 шпателя оксида кальция CaO и прибавьте 200-300 мл дистиллированной воды. Чем сопровождается взаимодействие двух веществ? Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой, а затем медленно отфильтруйте через бумажный фильтр.

Запишите уравнение протекающей реакции.

2. Отберите 1-2 мл полученного отфильтрованного раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и добавьте 1 каплю индикатора фенолфталеина.

Отметьте, какую окраску индикатор фенолфталеин принимает в известковой воде (щелочная среда).

Опыт № 3

Получение водного раствора оксида углерода (IV)

Оксид углерода (IV) в быту называют углекислым газом. Растворимость углекислого газа в воде составляет 87.8 мл на 100 г воды при 20 °С. Водный раствор углекислого газа часто называют раствором угольной кислоты. Растворение оксида углерода (IV) в воде при повышенном давлении используется при создании газированных напитков.

1. В пробирку внесите 10-15 мл дистиллированной воды и пропустите через неё в течение 1-2 мин углекислый газ (CO_2) из аппарата Киппа.

Скорость пропускания газа должна быть невелика – 1-2 пузырька в секунду, жидкость в пробирке ни в коем случае не должна «закипать». Скорость подачи газа регулируют краном на газоотводной трубке.

Запишите уравнение реакции, которая протекает в аппарате Кипа между соляной кислотой и мрамором.

Запишите уравнение реакции, протекающей в пробирке между водой и углекислым газом.

2. Часть полученного раствора (1-2 мл) перелейте в чистую пробирку и добавьте 1 каплю индикатора бромкрезолпурпура.

Отметьте, какую окраску индикатор бромкрезолпурпур принимает в угольной кислоте (кислая среда).

Опыт № 4

Получение карбоната и гидрокарбоната кальция

1. В пробирку добавьте 5-7 мл известковой воды, полученной ранее в опыте № 2, а затем такое же количество угольной кислоты, полученной ранее в опыте № 3, и перемешайте стеклянной палочкой. (*Порядок сливания реагентов важен!*)

Отметьте, какие изменения произошли с содержимым пробирки.

Запишите уравнение протекающей реакции.

2. Полученную взвесь разделите на две равные части. Одну оставьте для сравнения, а через вторую в течение 1-2 мин пропустите углекислый газ (CO₂) из аппарата Киппа.

Отметьте, что происходит с содержимым пробирки по мере пропускания углекислого газа.

Запишите уравнение протекающей реакции.

Опыт № 5

Получение основных солей и гидроксида железа (III)

При выполнении опыта необходимо тщательно отмерять необходимое количество реагентов и соблюдать порядок их смешения. Для дозирования реагирующих веществ следует использовать только предназначенную для этого мерную посуду!

Концентрации реагирующих веществ равны и составляют 0.1 экв/л.

Для выполнения опыта требуются две подписанные мерные пробирки и две обычные пробирки.

1. Возьмите мерную пробирку, подписанную буквой «А», и отмерьте с ее помощью по 2 мл водного раствора хлорида железа (FeCl₃) в две пробирки.

2. Возьмите мерную пробирку, подписанную буквой «В», и внесите с ее помощью в первую пробирку 2 мл, а во вторую пробирку – 6 мл водного раствора гидроксида натрия (NaOH).

3. Перемешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой, а затем оставьте их в покое на 3-5 мин.

Отметьте, какие изменения происходят с содержимым каждой из пробирок.

Запишите уравнения протекающих реакций.

По результатам лабораторной работы заполните таблицу:

*Итоговая таблица к лабораторной работе
«Основные классы неорганических соединений».*

| Формула вещества | Название | К какому классу неорганических веществ относится |
|------------------------------------|----------|--|
| CaO | | |
| Ca(OH) ₂ | | |
| CO ₂ | | |
| H ₂ CO ₃ | | |
| CaCO ₃ | | |
| Ca(HCO ₃) ₂ | | |
| Fe(OH) ₃ | | |
| Fe(OH) ₂ Cl | | |
| Fe(OH)Cl ₂ | | |
| FeCl ₃ | | |

2.1.3 Лабораторная работа «Определение эквивалентной массы цинка»

Цель работы: экспериментальным путем определить эквивалентную массу цинка по объему вытесненного водорода в реакции с кислотой.

Определение эквивалентной массы цинка в данной работе основано на измерении объема водорода, который выделился при реакции точно взвешенного кусочка (*навески*) цинка с соляной кислотой. Лабораторный опыт проводится в приборе, изображенном на рисунке 4.3. Круглодонная колба (1), в которой проводится химическая реакция, соединена стеклянным тройником (2) с бюреткой (3). На отросток стеклянного тройника надета резиновая трубка с металлическим зажимом. Нижний конец бюретки и уравнительный сосуд (4) соединены между собой резиновой трубкой. Бюретка и уравнительный сосуд заполнены водой. Прибор закреплен металлическими лапками на штативе.

1. Занесите в итоговую таблицу к лабораторной работе значение температуры (t) и атмосферного давления (p_0).

2. Получите у дежурного навеску цинка массой около 0.1 г, взвешенную с точностью до 0.001 г. Ее массу ($m(\text{Zn})$) также занесите в таблицу.

3. Осмотрите рабочий прибор. Перед началом работы металлический зажим (2) должен быть открыт. Стеклянный кран на уравнительном сосуде (4) должен быть открыт в течение всего опыта!

4. Аккуратно извлеките из штатива круглодонную колбу (1).

Отмерьте с помощью мерного цилиндра 8 мл 4н раствора соляной кислоты (HCl) и внесите в колбу. Туда же внесите 1-2 капли (*не больше!*) водного раствора сульфата меди (II) (CuSO₄). Все операции с кислотой проводите очень осторожно!

5. Укрепите колбу в горизонтальном положении в штативе.

6. Внутреннюю поверхность горла колбы протрите с помощью фильтровальной бумаги и поместите туда навеску цинка.

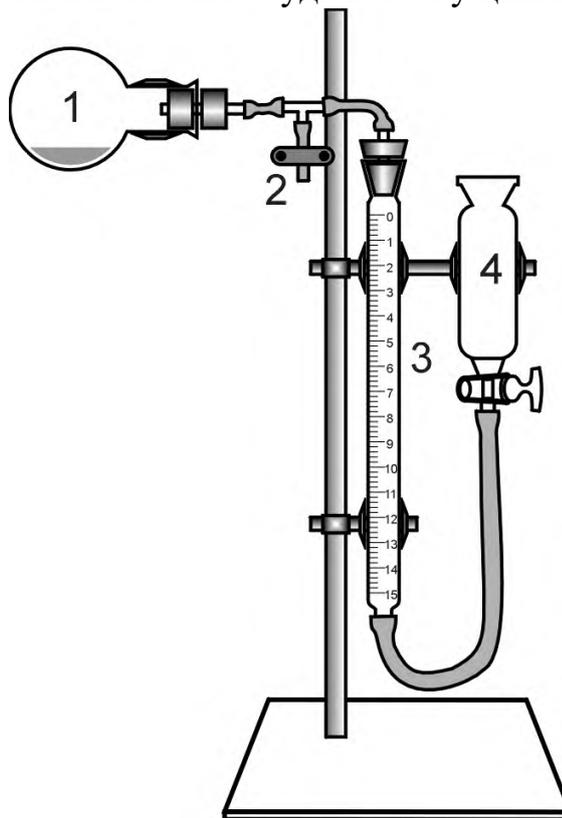


Рисунок 2.1.3.1 – Прибор для определения эквивалентной массы цинка: 1 – круглодонная колба; 2 – стеклянный тройник с резиновой трубкой и металлическим зажимом Гофмана; 3 – бюретка; 4 – уравнительный сосуд.

7. Аккуратно закройте колбу резиновой пробкой так, чтобы металл не упал в кислоту!

8. Перемещая уравнительный сосуд по штативу, установите уровень жидкости в бюретке на 0. После этого тщательно закройте металлический зажим! Убедитесь, что колба и бюретка также плотно закрыты резиновыми пробками. Не допускайте сильных изгибов и натяжения резиновой трубки!

9. Проверьте герметичность прибора, в котором будет проводиться лабораторный опыт. Для этого переместите металлическую лапку с уравнительным сосудом на 10-15 см вниз по штативу и хорошо закрепите.

Если прибор герметичный, то вначале уровень жидкости в бюретке немного понизится, а затем должен в течение 2 - 3 минут оставаться постоянным.

Если же уровень жидкости в бюретке продолжает падать, то нужно еще раз проверить места соединений и прочность фиксации металлического зажима на тройнике.

10. После проверки на герметичность уравнительный сосуд не нужно возвращать на прежнее место!

11. Наклоните прибор, придерживая его двумя руками за штатив, чтобы цинк упал в кислоту. В колбе начнется химическая реакция, сопровождающаяся интенсивным выделением водорода.

12. Когда водород перестанет выделяться подождите 5-10 минут, чтобы его температура сравнялась с комнатной. После этого перемещая уравнительный сосуд, выровняйте уровень жидкости в нем и в бюретке. При этом давление водорода в бюретке станет равным атмосферному. Запишите в таблицу полученное значение объема водорода, выделившегося в результате реакции $V(\text{H}_2)$.

*Итоговая таблица к лабораторной работе
«Определение эквивалентной массы цинка».*

| | |
|---|--|
| Температура, t , °C | |
| Температура, T , К | |
| Атмосферное давление, p_0 , мм.рт.ст. | |
| Давление насыщенного водяного пара, $p(\text{H}_2\text{O})$, мм.рт.ст. | |
| Давление водорода в бюретке $p(\text{H}_2)$, мм.рт.ст. | |
| Масса цинковой навески, $m(\text{Zn})$, г | |
| Объем водорода, выделившегося в результате реакции, $V(\text{H}_2)$, мл | |
| Масса водорода, выделившегося в результате реакции, $m(\text{H}_2)$, г | |
| Экспериментальная эквивалентная масса цинка, $M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{эксп.}}$, г/экв | |
| Теоретическая эквивалентная масса цинка, $M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{теор.}}$, г/экв | |
| Относительная ошибка, ε , % | |

13. После выполнения опыта поднимите немного вверх уравнительный сосуд и хорошо закрепите его. Откройте металлический зажим и выпустите газ из бюретки. Аккуратно извлеките круглодонную колбу и вылейте остатки непрореагировавшей кислоты в специальную емкость. Промойте колбу и снова закрепите ее в штатив.

14. Используя данные таблицы 2.1.3.1, запишите в таблицу давление насыщенного водяного пара, соответствующее температуре опыта.

Таблица 2.1.3.1 – Давление насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с водой.

| t , °C | p^0 | | t , °C | p^0 | | t , °C | p^0 | |
|----------|--------|-----------|----------|-------|-----------|----------|-------|-----------|
| | кПа | мм.рт.ст. | | кПа | мм.рт.ст. | | кПа | мм.рт.ст. |
| 10 | 1.2270 | 9.20 | 18 | 2.062 | 15.47 | 24 | 2.982 | 22.37 |
| 12 | 1.4014 | 10.51 | 19 | 2.197 | 16.48 | 25 | 3.166 | 23.75 |
| 14 | 1.597 | 11.98 | 20 | 2.337 | 17.73 | 26 | 3.360 | 25.20 |
| 15 | 1.705 | 12.79 | 21 | 2.486 | 18.65 | 28 | 3.778 | 28.34 |
| 16 | 1.817 | 13.63 | 22 | 2.642 | 19.82 | 30 | 4.241 | 31.81 |
| 17 | 1.937 | 14.53 | 23 | 2.811 | 21.09 | 32 | 4.753 | 35.65 |

15. Рассчитайте и запишите в таблицу парциальное давление водорода в бюретке как разницу между атмосферным давлением (p_0) и давлением насыщенного водяного пара ($p(\text{H}_2\text{O})$):

$$p(\text{H}_2) = p_0 - p(\text{H}_2\text{O}).$$

16. Рассчитайте и запишите в таблицу массу водорода ($m(\text{H}_2)$) используя уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона):

$$p(\text{H}_2)V(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}RT.$$

При вычислениях обращайте внимание на размерность величин!

Взаимное соотношение между единицами системы SI и внесистемными:

Давление

$$1 \text{ Па} = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ мм.рт.ст} \quad 1 \text{ мм.рт.ст.} = 133.322 \text{ Па}$$

Объем

$$1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 10^{-3} \text{ м}^3 \quad 1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ л}$$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 62360 \text{ мл} \cdot \text{мм.рт.ст/моль} \cdot \text{К}$$

17. Используя закон эквивалентов, рассчитайте и запишите в таблицу экспериментальную эквивалентную массу цинка ($M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{эксп.}}$):

$$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Zn})}{M_{\text{Э}}(\text{H}_2)}.$$

18. Зная атомную массу цинка и его валентность, рассчитайте и запишите в таблицу теоретическую эквивалентную массу цинка ($M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{теор.}}$):

$$M_{\text{Э}}(\text{Zn}) = \frac{A(\text{Zn})}{\nu}.$$

19. Рассчитайте и запишите в таблицу относительную ошибку опыта (ε):

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{теор.}} - M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{эксп.}}}{M_{\text{Э}}(\text{Zn})_{\text{теор.}}} \cdot 100 \%$$

20. По результатам работы сформулируйте вывод и запишите его в рабочую тетрадь.

2.1.4 Лабораторная работа «Химическая термодинамика»

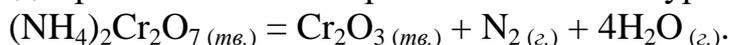
Цель работы: изучение тепловых эффектов химических реакций, протекающих при высокой температуре.

Опыт №1

Термическое разложение дихромата аммония

В сухую пробирку внесите 1-2 микрошпателя дихромата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Пробирку закрепите в штативе или держателе и осторожно прогрейте в пламени газовой горелки. Что происходит с содержимым пробирки? Какими внешними эффектами сопровождается протекание реакции? Отметьте в рабочих тетрадях происходящие изменения.

Разложение дихромата аммония протекает согласно уравнению:



На основании справочных данных рассчитайте изменение энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta_r H^\circ$). Оцените, не производя расчетов, знак изменения энтропии в ходе данной реакции ($\Delta_r S^\circ$).

2.1.5 Лабораторная работа «Химическая кинетика и равновесие»

Цель работы - изучение влияния различных факторов на скорость химической реакции и смещение химического равновесия.

Опыт 1

Влияние концентрации на скорость химической реакции

☑ В опытах №1 и №2 необходимо определить, как влияет концентрация реагирующих веществ на скорость реакции окисления тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ серной кислотой. Данная реакция протекает по уравнению:



Выделяющаяся коллоидная сера вызывает в растворе явление *опалесценции* (рассеяния света) и делает его мутным.

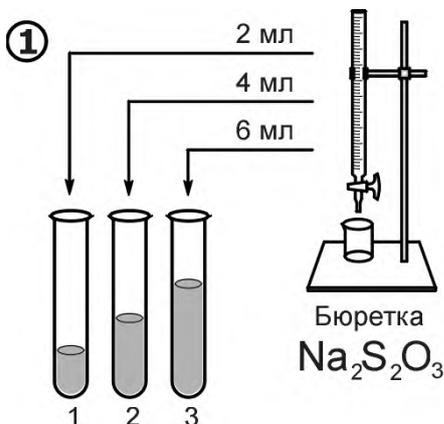
☑ Внимание! Результаты выполненных в опытах №1 и №2 измерений необходимо занести в таблицу:

Итоговая таблица к опытам №1 и №2

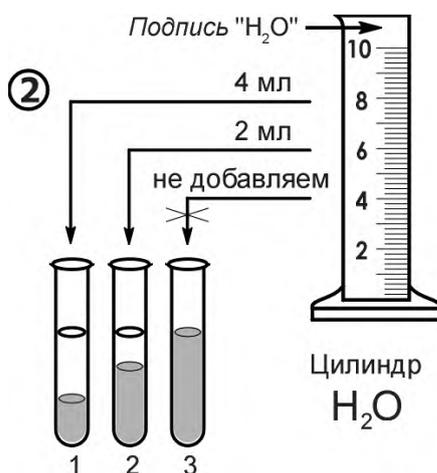
| Номер пробирки | Объем реактива, мл | | | Условная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | Время реакции, τ , с | Условная скорость реакции $v = 1/\tau$ |
|---|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|---|---------------------------|--|
| | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | H_2O | H_2SO_4 | | | |
| <i>Температура опыта $t_1 =$</i> | | | | | | |
| 1 | 2 | 4 | 2 | C | | |
| 2 | 4 | 2 | 2 | 2C | | |
| 3 | 6 | – | 2 | 3C | | |
| <i>Температура опыта $t_2 =$</i> | | | | | | |
| 4 | 2 | 4 | 2 | C | | |

1. Приготовьте три пронумерованные (1, 2 и 3) пробирки с раствором тиосульфата натрия различной концентрации в соответствии с итоговой таблицей к опыту №1. Для этого:

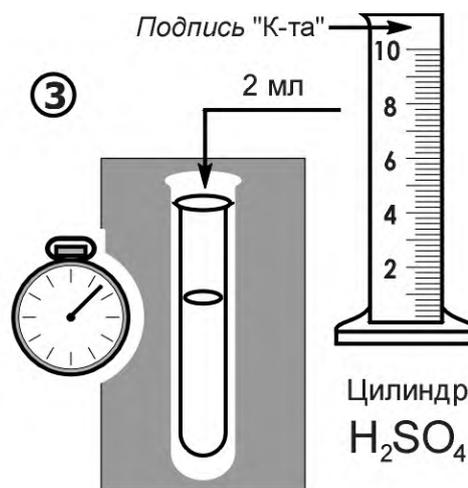
- при помощи бюретки отмерьте необходимый объем 0.5н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ согласно схеме:



- при помощи измерительного цилиндра, имеющего подпись « H_2O » отмерьте необходимый объем дистиллированной воды, согласно схеме:



2. При помощи измерительного цилиндра с подписью «КИСЛОТА» отмерьте 2 мл 2н раствора серной кислоты (H_2SO_4) и аккуратно влейте кислоту в пробирку № 1. По секундомеру определите время с момента добавления кислоты до помутнения раствора и запишите полученное значение в таблицу. Наблюдение удобнее проводить на темном фоне. После этого пробирку необходимо сразу же вымыть!



3. Опыт повторите поочередно с пробирками № 2 и № 3. Не забывайте каждый раз отмывать пробирки!

4. При помощи термометра определите температуру воздуха t_1 в лаборатории и запишите ее значение в таблицу. 5. Опишите в тетради изменения, происходящие с содержимым пробирок в ходе реакции.

6. Рассчитайте условные скорости реакции v и занесите в таблицу полученные результаты.

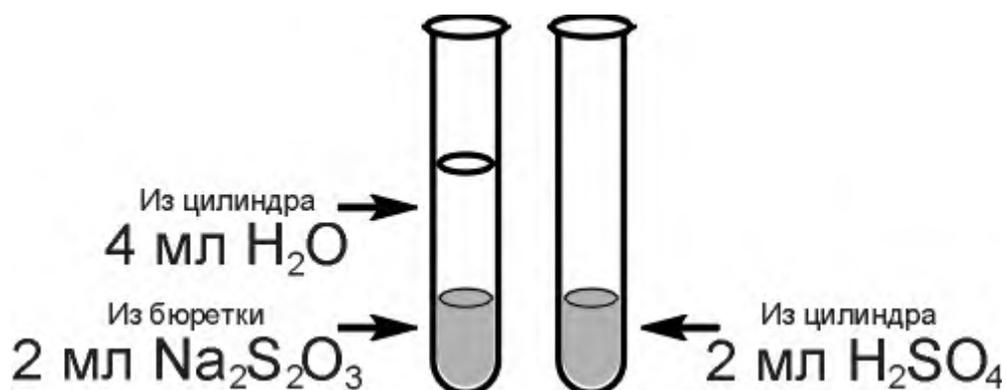
7. Сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. К какому типу реакций - гомогенной или гетерогенной относятся исследованный процесс?

8. Начертите график зависимости условной скорости реакции от условной концентрации тиосульфата натрия. Проанализируйте полученный график.

Опыт 2

Влияние температуры на скорость химической реакции.

1. Приготовьте пробирку №4 с раствором тиосульфата натрия в соответствии с приведенной схемой. Во вторую пробирку при помощи подписанного «КИСЛОТА» измерительного цилиндра отмерьте 2 мл 2н раствора серной кислоты (H_2SO_4):



2. Поместите обе пробирки в свободное гнездо крышки водяной бани и нагрейте в течение 3 минут их содержимое до температуры водяной бани t_2 .

3. По окончании нагревания, аналогично с предыдущим опытом, аккуратно влейте кислоту в пробирку с раствором тиосульфата натрия. По секундомеру определите время с момента добавления кислоты до помутнения раствора и запишите полученное значение в итоговую таблицу к предыдущему опыту (пробирка №4). Наблюдение удобнее проводить на темном фоне. *После этого пробирку необходимо сразу же вымыть!*

4. Рассчитайте условную скорость реакции при температуре t_2 и занесите в таблицу полученные результаты.

5. Напишите математическое выражение правила Вант-Гоффа и рассчитайте температурный коэффициент γ проведенной реакции, сопоставляя данные условные скорости химической реакции, полученные для пробирок №1 (t_1) и №4 (t_2).

Опыт 3

Влияние изменения концентрации на состояние химического равновесия.

☑ Реакция между хлоридом железа (III) и тиоцианатом (роданидом) калия может быть выражена общим уравнением:



Гексароданоферрат (III) калия ($K_3[Fe(CNS)_6]$), вещество, образующееся в результате прямой реакции, имеет красную окраску. Чем выше его концентрация в растворе, тем более насыщенный красный цвет приобретает система.

1. Подготовьте четыре чистые пробирки. В каждую из них при помощи капельницы добавьте:

- 8 капель 0.0025н раствора $FeCl_3$;
- 8 капель 0.0025н раствора $KCNs$.

Не перепутайте концентрацию исходных растворов! Установившееся во всех пробирках состояние равновесия будет характеризоваться определенными равновесными концентрациями исходных веществ и продуктов реакции.

2. Если окраска содержимого всех четырех пробирок одинакова:

- *первую* пробирку оставьте в качестве эталона для сравнения;
- во *вторую* пробирку добавьте 5-10 капель насыщенного раствора FeCl₃;
- в *третью* пробирку добавьте 2-3 микрошпателя кристаллического KCl;
- в *четвертую* пробирку добавьте 2-3 микрошпателя кристаллического KCNS.

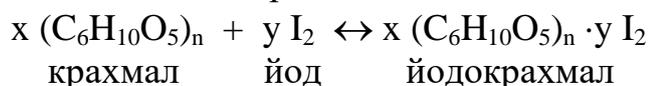
Стеклянной палочкой перемешайте содержимое пробирок до полного растворения реагентов. Отметьте изменения, произошедшие в пробирках по сравнению с эталоном.

3. Сформулируйте принцип Ле-Шателье применительно к исследованной реакции и запишите выражение для константы равновесия. В какую сторону смещается положение равновесия при увеличении концентрации соответственно FeCl₃, KCl и KCNS? Почему в последнем случае наблюдается значительное изменение цветовой насыщенности системы по сравнению с эталоном?

Опыт 4

Влияние изменения температуры на состояние химического равновесия.

☑ При взаимодействии водных растворов йода и крахмала происходит образование соединения включения синего цвета - йодокрахмала («синего йода»). Данная реакция является обратимой:



1. В две пробирки налейте по 2 мл раствора крахмала. Добавьте в каждую из пробирок по несколько капель йодной воды. Отметьте произошедшие изменения. Какую окраску имеют исходные вещества? А какую окраску имеют продукты реакции?

2. Одну из пробирок поместите на 2-3 минуты в свободное гнездо крышки водяной бани и нагрейте до температуры 60-80°C. Как изменилась окраска содержимого пробирки? В какую сторону сместилось химическое равновесие при повышении температуры?

3. Сделайте вывод о том, является ли реакция образования йодокрахмала экзотермической или эндотермической.

2.1.6 Лабораторная работа «Приготовление растворов заданного состава»

Цель работы: получить навыки работы с мерной посудой и ареометрами, ознакомиться с методом кислотно-основного титрования.

Опыт №1

Приготовление растворов с заданной массовой долей

1. Перед началом выполнения работы получите у преподавателя номер варианта задания. Найдите по таблице 2.1.6.1, раствор какого именно вещества и какой массовой доли вам необходимо приготовить.

Таблица 2.1.6.1. Варианты заданий к опыту №1.

| | | | |
|-----------|--|-----------|-----------------|
| Вариант 1 | 2% раствор Na ₂ SO ₄ | Вариант 4 | 2% раствор NaCl |
| Вариант 2 | 4% раствор Na ₂ SO ₄ | Вариант 5 | 4% раствор NaCl |
| Вариант 3 | 6% раствор Na ₂ SO ₄ | Вариант 6 | 6% раствор NaCl |

2. Рассчитайте массу соли, необходимую для приготовления 50 грамм раствора указанной массовой доли.

3. Рассчитайте необходимый объем воды.

4. Отмерьте рассчитанный объем воды с помощью мерного цилиндра на 50 мл.

5. С помощью теххимических весов взвесьте в кварцевой чашке (*осторожно!*) рассчитанное количество соли.

6. Аккуратно перенесите навеску соли в химический стакан. Оставшиеся в чашке кристаллики соли смойте водой из цилиндра и тоже перенесите в стакан.

7. Оставшуюся в цилиндре воду небольшими порциями приливайте в стакан при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Соль должна быть полностью растворена.

8. Измерьте плотность полученного раствора. Для этого заполните полученным раствором цилиндр на 3/4 объема и осторожно опустите туда ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда.

9. Зная плотность раствора и используя данные табл. 2.1.6.2, методом линейной интерполяции рассчитайте точную концентрацию раствора.

10. Рассчитайте молярную, эквивалентную, моляльную концентрации раствора, молярную долю растворенного вещества и относительную ошибку.

Результаты всех измерений и расчетов занесите в итоговую таблицу.

Итоговая таблица к опыту №1.

| Вариант № _____ | |
|---|--|
| Заданный раствор | |
| Соль | |
| Массовая доля $C_{\text{задан.}}$, % | |
| Масса раствора $m_{\text{р-ра}}$, Г | |
| Масса растворенного вещества $m_{\text{р.в-ва}}$, Г | |
| Объем воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл | |
| Табличная плотность раствора $\rho_{\text{табл.}}$, Г/мл | |
| Приготовленный раствор | |
| Массовая доля $C_{\text{пригот.}}$, % | |
| Измеренная плотность раствора $\rho_{\text{опытн.}}$, Г/мл | |
| Молярная концентрация $C_{\text{М}}$, моль/л | |
| Эквивалентная концентрация $C_{\text{н}}$, моль·эquiv/л | |
| Моляльная концентрация $C_{\text{м}}$, моль/кг | |
| Молярная доля растворенного вещества $N_{\text{р.в-ва}}$ | |
| Относительная ошибка ε , % | |

Таблица 2.1.6.2. Плотности водных растворов некоторых неорганических соединений при 20°C.

| C, % | Плотность ρ , г/мл | | | | |
|------|-------------------------|---------------------------------|-------|-------|--------------------------------|
| | NaCl | Na ₂ SO ₄ | KCl | HCl | H ₂ SO ₄ |
| 0 | 1.000 | | | | |
| 2 | 1.013 | 1.016 | 1.011 | 1.009 | 1.013 |
| 4 | 1.027 | 1.035 | 1.024 | 1.018 | 1.025 |
| 6 | 1.041 | 1.054 | 1.037 | 1.028 | 1.038 |
| 8 | 1.056 | 1.072 | 1.050 | 1.038 | 1.052 |
| 10 | 1.071 | 1.092 | 1.063 | 1.047 | 1.066 |
| 12 | 1.086 | 1.111 | 1.077 | 1.057 | 1.080 |

Метод линейной интерполяции. Если измеренное значение плотности точно не соответствует ни одному из значений приведенных в таблице, для расчета массовой доли необходимо использовать метод интерполяции. При этом предполагаем, что плотность раствора линейно зависит от массовой доли растворенного вещества.

Пусть измеренная плотность раствора хлорида калия составила 1.032 г/мл. Поскольку для данного значения плотности в таблице нет значения массовой доли выписываем интервал значений ρ и C , в котором находится измеренное значение плотности:

$$\begin{array}{r} \underline{\quad 6 \%} \qquad \qquad \underline{\quad 1.037 \text{ г/мл}} \\ \underline{\quad 4 \%} \qquad \qquad \underline{\quad 1.024 \text{ г/мл}} \\ \quad 2 \% \quad \Delta C_1 \qquad \qquad 0.013 \text{ г/мл} \quad \Delta \rho_1 \end{array}$$

Т.е. при увеличении плотности на 0.013 г/мл массовая доля увеличивается на 2%. Плотность раствора, полученного нами, отличается от плотности 4% раствора KCl на $\Delta\rho_2=1.032-1.024=0.008$ г/мл. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{r} \Delta C_1 \text{ — } \Delta \rho_1 \qquad \qquad 2\% \text{ — } 0.013 \text{ г/мл} \\ \Delta C_2 \text{ — } \Delta \rho_2 \qquad \qquad x \text{ — } 0.008 \text{ г/мл} \end{array}$$

Отсюда $x = (0.008 \cdot 2) : 0.013 = 1.23\%$, а точная массовая доля KCl в растворе равна:

$$4+1.23=5.23\%$$

Расчет относительной ошибки. Для расчета относительной ошибки в данной работе необходимо использовать следующую формулу:

$$\varepsilon = \frac{|C_{\text{задан.}} - C_{\text{пригот.}}|}{C_{\text{задан.}}} \cdot 100\% ,$$

где $C_{\text{задан.}}$ - заданная массовая доля растворенного вещества в растворе, а $C_{\text{пригот.}}$ - фактическая массовая доля растворенного вещества в растворе.

Опыт №2

Приготовление растворов заданной эквивалентной концентрации

1. Перед началом выполнения работы получите у преподавателя номер варианта задания. Найдите по таблице 2.1.6.3, раствор какой именно концентрации серной кислоты вам необходимо приготовить.

Таблица 2.1.6.3. Варианты заданий к опыту №2.

| | | | |
|-----------|--|-----------|--|
| Вариант 1 | 0.05н раствор H ₂ SO ₄ | Вариант 3 | 0.15н раствор H ₂ SO ₄ |
| Вариант 2 | 0.10н раствор H ₂ SO ₄ | Вариант 4 | 0.20н раствор H ₂ SO ₄ |

2. В данной работе исходным веществом для приготовления растворов заданной эквивалентной концентрации является $\cong 10\%$ раствор серной кислоты. Если массовая доля данного раствора не установлена точно, это необходимо сделать путем расчета, используя значение плотности. Для этого раствор кислоты налейте в цилиндр и измерьте ареометром плотность. Затем, пользуясь табл. 2.1.6.2, методом интерполяции точно установите массовую долю.

3. Рассчитайте объем исходного раствора необходимый для приготовления 100 мл раствора кислоты заданной концентрации. Данные вычислений занесите в итоговую таблицу.

4. Отмерьте цилиндром (емкостью 10 мл) рассчитанный объем кислоты.

5. Заполните мерную колбу (емкостью 100 мл) дистиллированной водой приблизительно наполовину.

6. С помощью воронки медленно влейте кислоту в воду. Тщательно перемешайте раствор.

7. Долейте в колбу дистиллированную воду точно до кольцевой метки, причем последние капли воды добавляйте пипеткой из капельницы.

8. Плотнo закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте раствор.

Итоговая таблица к опыту №2.

| Вариант № | |
|--|-----|
| Заданный раствор | |
| Кислота | |
| Эквивалентная концентрация $C_{н \text{ задан. р-ра}}$, МОЛЬ·ЭКВ/Л | |
| Объем раствора $V_{\text{задан. р-ра}}$, МЛ | 100 |
| Исходный раствор | |
| Массовая доля $C_{\text{исх. р-ра}}$, % | |
| Плотность раствора $\rho_{\text{исх. р-ра}}$, Г/МЛ | |
| Масса раствора $m_{\text{исх. р-ра}}$, Г | |
| Объем раствора $V_{\text{исх. р-ра}}$, МЛ | |
| Приготовленный раствор | |
| Молярная концентрация $C_{M \text{ пригот. р-ра}}$, МОЛЬ/Л | |
| Эквивалентная концентрация $C_{н \text{ пригот. р-ра}}$, МОЛЬ·ЭКВ/Л | |
| Относительная ошибка ε , % | |

Опыт №3

Установление точной концентрации полученного раствора кислоты методом титрования.

Титриметрический анализ (*титриметрия*) - аналитический метод, основанный на измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Реагент обычно применяют в виде раствора с точно известной концентрацией. В данной работе методом

титрования устанавливается концентрация приготовленного раствора кислоты. Для этого в кислоту постепенно из бюретки прибавляют раствор щелочи до достижения *точки эквивалентности*, то есть такого состояния, когда кислота и щелочь будут находиться в строго стехиометрическом соотношении. Фиксируется точка эквивалентности по изменению окраски кислотно-основного индикатора.

Основой расчетов в титриметрическом анализе служит формула:

$$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2,$$

где C_{H1} и C_{H2} - эквивалентные концентрации реагирующих веществ, а V_1 и V_2 - их объемы.

1. В бюретку залейте раствор щелочи (NaOH) точной эквивалентной концентрации (0.5н). Установите нижний край мениска на нулевую отметку.

2. С помощью пипетки отмерьте 25 мл приготовленного раствора и вылейте в коническую колбу емкостью 50 мл. В раствор кислоты прибавьте 2-3 капли фенолфталеина.

3. Раствор NaOH небольшими порциями (0.1 - 0.2 мл) приливайте из бюретки в коническую колбу при *постоянном* перемешивании. В конце титрования раствор щелочи приливайте *по каплям*. Точка эквивалентности (конец титрования) наступает в тот момент, когда после прибавления одной капли раствора щелочи раствор кислоты окрашивается в слабо-розовый цвет, не исчезающий в течение 3 - 4 секунд.

4. По шкале бюретки определите объем щелочи, пошедший на титрование, результат измерения занесите в итоговую таблицу к опыту №3.

5. Повторите титрование еще 2 раза. Перед началом титрования каждый раз доливайте раствор щелочи в бюретке до нулевой отметки. По результатам титриметрического анализа заполните итоговую таблицу к опыту №3.

6. Рассчитайте эквивалентную и молярную концентрации кислоты. Результаты занесите в итоговую таблицу к опыту №2.

Итоговая таблица к опыту №3

| Номер определения | V_{NaOH} , мл | V_{NaOH} средний, мл | $C_{H NaOH}$, моль·экв/л | $V_{H_2SO_4}$, мл | $C_{H H_2SO_4}$, моль·экв/л |
|-------------------|-----------------|------------------------|---------------------------|--------------------|------------------------------|
| 1 титрование | | | | 25 | |
| 2 титрование | | | | 25 | |
| 3 титрование | | | | 25 | |

2.1.7 Лабораторная работа «Произведение растворимости»

Цель работы: изучение условий образования осадков малорастворимых соединений.

Опыт №1

Получение малорастворимых солей свинца.

Нанесите на три предметных стекла по две капли раствора ацетата свинца ($Pb(CH_3COO)_2$). К раствору на первом предметном стекле прибавьте две капли раствора сульфата натрия (Na_2SO_4), к раствору на втором

предметном стекле - две капли раствора сульфида натрия (Na_2S), а к раствору на третьем предметном стекле - две капли раствора хромата калия (K_2CrO_4).

Рассмотрите полученные осадки. Отметьте их окраску. Запишите уравнения протекающих реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах. Назовите полученные соединения. Запишите выражения для произведения растворимости данных солей. На основании значений ПР этих соединений (табл. 2.1.7.1) рассчитайте их растворимость в молях на литр и в граммах на 100 грамм раствора.

Опыт №2

Получение осадка гидроксида алюминия.

В пробирку внесите 2 мл раствора хлорида алюминия (AlCl_3). Затем постепенно по каплям приливайте раствор гидроксида натрия. Наблюдайте образование осадка малорастворимого гидроксида алюминия. Отметьте его окраску. Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Продолжайте приливать в пробирку раствор гидроксида натрия при тщательном перемешивании до полного растворения осадка. Запишите уравнение реакции, учитывая образование комплексного соединения $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Опыт №3

Изучение условий образования осадка сульфата кальция

В первую пробирку внесите 2 мл 0.01М раствора хлорида кальция и 2мл 0.01М раствора сульфата натрия. Во вторую пробирку внесите 2мл 1М раствора хлорида кальция и 2мл 1М раствора сульфата натрия. Отметьте произошедшие изменения. Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах. Объясните различие в результатах опыта между двумя пробирками. Ответ подтвердите результатами расчетов.

Таблица 2.1.7.1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений.

| Соединение | PbSO_4 | PbS | PbCrO_4 | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | CaSO_4 |
|------------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|
| ПР | $1.6 \cdot 10^{-8}$ | $3.4 \cdot 10^{-28}$ | $1.8 \cdot 10^{-14}$ | $5.1 \cdot 10^{-33}$ | $6.1 \cdot 10^{-5}$ |

2.1.8 Лабораторная работа «Гидролиз солей»

Цель работы: изучение процессов гидролиза солей, изучение методики определения водородного показателя с помощью рН-метра и универсального индикатора.

Универсальный индикатор представляет собой смесь индивидуальных кислотно-основных индикаторов, позволяющая определить значение рН растворов в широком диапазоне концентраций (например, от 1 до 10 или 12). Состав смеси подбирается таким образом, что при каждом изменении рН на 1 последовательно изменялась её окраска. Раствором универсального индикатора обычно пропитывают полоски фильтровальной бумаги и

высушивают. Для точного определения рН полученный при нанесении капли исследуемого раствора цвет индикаторной бумаги немедленно сравнивают с эталонной цветовой шкалой. Примером универсального индикатора является смесь диметилового жёлтого, метилового красного, бромтимолового синего, фенолфталеина и тимолфталеина, меняющая свою окраску при переходе от кислой к щелочной среде от розовой к фиолетовой.

С помощью универсального индикатора нельзя определить водородный показатель в мутных, сильно окрашенных или химически агрессивных растворах. Для определения рН в таких системах используется потенциометрический метод.

Сущность метода заключается в измерении разности потенциалов Н - и хлорсеребряного электрода сравнения, зависящей от активности ионов водорода в анализируемой пробе воды.

Потенциометрическое определение рН проводят путем измерения разности потенциалов между двумя электродами, погруженными в испытуемый раствор. Потенциал *индикаторного электрода* зависит от концентрации ионов водорода. Потенциал *электрода сравнения* является постоянным и не зависит от рН раствора. В качестве индикаторного электрода обычно служит *стеклянный* электрод, а в качестве электрода сравнения – *хлорсеребряный*. Часто вместе с температурным датчиком их объединяют в один блок. Измеряет разность потенциалов вольтметр с входным сопротивлением, как минимум в 100 раз превышающим сопротивление используемых электродов. Прибор обычно градуирован в единицах рН и в милливольтках. Современные рН-метры являются микропроцессорными и управляются с помощью прошивки или программного обеспечения производителя прибора в соответствии с прилагаемыми инструкциями.

Подготовьте 6 подписанных стеклянных стаканов объёмом 100 мл, заполните их на 2/3 дистиллированной водой, а также 0,1 М растворами $AlCl_3$, CH_3COONH_4 , $NaHCO_3$, Na_2SO_3 и Na_2CO_3 .

Погрузите полоску индикаторной бумаги в исследуемый раствор на 1-2 секунды, затем достаньте её, подождите примерно 30 секунд, после чего приложите к эталонной шкале и сравните цвет полоски со шкалой. Соответствующее значение рН внесите в итоговую таблицу к лабораторной работе.

Для потенциометрического определения водородного показателя в работе используется портативный рН-метр с встроенным (сменным) электродом. Погрузите электрод в дистиллированную воду. Ни в коем случае не погружайте электрод выше обозначенного на приборе предельного уровня погружения! Нажмите и удерживайте кнопку «/MODE» до тех пор, пока не загорится жидкокристаллический дисплей. Слегка помешайте электродом исследуемый раствор, пока не стабилизируются показатели на дисплее. Значение рН внесите в итоговую таблицу.

Извлеките прибор из раствора, промокните электрод фильтровальной бумагой для того, чтобы удалить остатки жидкости и погрузите в новый исследуемый раствор. Водородный показатель рекомендуется измерять в растворах в следующей последовательности: AlCl_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NaHCO_3 , Na_2SO_3 и Na_2CO_3 . После каждого измерения рекомендуется ополаскивать электрод в дистиллированной воде, используя для этого воду из первого стакана.

По окончании определения промойте электрод дистиллированной водой и поместите прибор в стакан с раствором для хранения. Растворы солей перелейте обратно в исходные ёмкости. Стеклояные стаканы промойте обычной, а затем дистиллированной водой.

Итоговая таблица к лабораторной работе «Гидролиз солей».

| Наименование вещества | Водородный показатель (pH) | |
|-----------------------------|----------------------------|-----------|
| | pH-метр | индикатор |
| AlCl_3 | | |
| дистиллированная вода | | |
| $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ | | |
| NaHCO_3 | | |
| Na_2SO_3 | | |
| Na_2CO_3 | | |

Запишите уравнения процессов гидролиза всех солей, исследованных в лабораторной работе, в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах. Если гидролиз идёт в несколько стадий, запишите уравнения для каждой стадии процесса.

2.1.9 Лабораторная работа «Комплексные соединения»

Цель работы: получение комплексных соединений и изучение их химических свойств и особенностей электролитической диссоциации.

Опыт №1

Получение катионных аминоккомплексов меди

В пробирку с 1-2 мл раствора сульфата меди (CuSO_4) по каплям при перемешивании приливайте раствор аммиака. Наблюдайте выпадение осадка голубого цвета. Какое вещество выпадает в осадок? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращённой ионной формах.

Продолжайте прибавление аммиака. Наблюдайте растворение осадка и образование комплексного соединения меди. Отметьте его цвет. Запишите формулу получаемого комплексного соединения, учитывая, что координационное число меди в нем равно 4, лигандами выступают молекулы аммиака (NH_3), противоионом является сульфат-анион (SO_4^{2-}). Какое название имеет полученный комплекс? Запишите уравнение реакции его образования.

Погрузите в раствор комплексной соли меди железную проволоку. Происходят ли какие либо изменения? Для сравнения сделайте тоже самое с раствором сульфата меди. Объясните различие в результатах двух опытов.

Опыт №2

Разрушение комплексных ионов

В пробирку с амминокомплексом меди, полученным в первом опыте прибавьте по каплям раствор сульфида натрия (Na_2S). Какие изменения происходят с раствором? Какое вещество выпадает в осадок? Какую он имеет окраску? Составьте уравнение протекающей реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Опыт №3

Получение анионных комплексов

В пробирку внесите 2-3 капли раствора нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) и постепенно по каплям приливайте раствор иодида калия (KI). Какое вещество и какой окраски выпадает в осадок? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

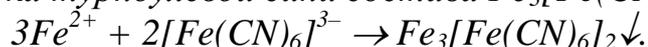
Продолжайте прибавлять раствор иодида калия до полного растворения осадка. Какую окраску имеет полученное комплексное соединение? Запишите его формулу, учитывая, что координационное число висмута равно 4, лигандами являются иодид ионы, а противоионами – ионы калия. Какое название имеет полученный комплекс? Запишите уравнение реакции его образования.

Опыт №4

Особенности диссоциации двойных солей

Двойные соли в отличие от обычных комплексных соединений в водных растворах полностью диссоциируют на составляющие их ионы. Это можно доказать экспериментально, растворив двойную соль в воде и проведя качественные реакции на составляющие соль ионы.

Качественной реакцией на ионы железа (II) Fe^{2+} служит их взаимодействие с гексацианоферрат-ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с образованием темно-синего осадка турнбулевой сини состава $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:



В пробирку внесите 2-3 микрошпателя соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и прибавьте 5-6 мл дистиллированной воды. Перемешайте раствор стеклянной палочкой до полного растворения соли. После этого полученный раствор разделите на три равные части.

а) *Качественная реакция на ионы железа (II) Fe^{2+} .* К раствору в первой пробирке прибавьте несколько капель раствора гексацианоферрата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Какие произошли изменения? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

б) *Качественная реакция на сульфат-анионы SO_4^{2-} .* К раствору во второй пробирке прибавьте несколько капель раствора хлорида бария $BaCl_2$. Какие произошли изменения? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

в) *Качественная реакция на ионы аммония NH_4^+ .* К раствору в третьей пробирке прибавьте такой же объем раствора гидроксида натрия $NaOH$. Зафиксируйте появление специфического аммиачного запаха. Какие другие изменения произошли с раствором? Запишите уравнение реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионной формах.

Сделайте вывод об особенностях электролитической диссоциации соли Мора.

2.1.10 Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

Цель работы: изучение окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах.

Опыт №1

Восстановительные свойства металлического цинка

В химический стакан внесите раствор ацетата свинца $((CH_3COO)_2Pb)$ и бросьте 1-2 гранулы металлического цинка. Отметьте происходящие изменения. Какие изменения происходят с гранулами цинка с течением времени? Какое вещество образуется в результате реакции? Зарисуйте в рабочей тетради кристаллы, образующегося вещества (“сатурново дерево”).

Запишите уравнение происходящей окислительно-восстановительной реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

Опыт №2

Восстановительные свойства иодида калия

Крахмал служит качественным реагентом для обнаружения свободного йода (I_2). При взаимодействии этих веществ образуется соединение тёмно-синего цвета.

В пробирку внесите 2-3 мл раствора хлорида железа (III) $(FeCl_3)$ и прибавьте несколько капель раствора иодида калия (KI) . Какую окраску имеет полученный раствор?

Стеклянной палочкой нанесите 2-3 капли полученного раствора на предметное стекло и прибавьте к ним 2-3 капли свежеприготовленного раствора крахмала. Как изменилась окраска раствора? О чем это свидетельствует?

Запишите уравнение происходящей окислительно-восстановительной реакции и расставьте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

Опыт №3

Влияние характера среды на окислительные свойства перманганата калия

Окраска соединений марганца зависит от степени окисления металла: в водном растворе ионы MnO_4^- имеют фиолетовую окраску, ионы MnO_4^{2-} – изумрудно-зелёную окраску, ионы Mn^{2+} – бледно-розовую, почти бесцветную окраску. Оксид марганца MnO_2 нерастворим в воде и образует осадок темно-коричневого цвета.

В три пробирки внесите по 2-3 мл разбавленного раствора перманганата калия ($KMnO_4$). После этого:

– в первую пробирку прибавьте 3-4 капли 1М раствора серной кислоты (кислая среда);

– во вторую пробирку прибавьте 3-4 капли дистиллированной воды (нейтральная среда);

– в третью пробирку прибавьте 10-15 капель 2М раствора гидроксида натрия (щелочная среда).

Затем в каждую пробирку прибавьте 3-4 капли раствора сульфита натрия (Na_2SO_3). Отметьте изменения, происходящие в каждой пробирке.

Сделайте вывод об окислительных свойствах перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной среде. В какой среде они выражены наиболее ярко? Для каждого случая составьте соответствующее уравнение химической реакции и расставьте коэффициенты.

Опыт №4

Компропорционирование соединений марганца

В пробирку прилейте 1-2 мл раствора хлорида марганца ($MnCl_2$) и прибавьте такое же количество раствора перманганата калия ($KMnO_4$). Отметьте происходящие изменения. Какое вещество выпадает в осадок?

Составьте уравнение данной химической реакции. Учтите, что помимо хлорида марганца и перманганата калия в реакции принимает участие и вода, а её продуктами являются оксид марганца (IV), хлорид калия и соляная кислота. Укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем.

Опыт №5

Окислительные свойства дихромата калия

Окраска соединений хрома зависит от степени окисления металла: в водном растворе ионы $Cr_2O_7^{2-}$ имеют оранжевую окраску, ионы Cr^{3+} – зелёную окраску.

В пробирку внесите 1 мл раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) и прибавьте 3-4 капли 1М раствора серной кислоты. Затем в пробирку добавляйте по каплям раствор сульфита натрия. Отметьте наблюдаемые изменения окраски раствора.

Запишите уравнение данной химической реакции. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

2.1.11 Лабораторная работа «Гальванические элементы»

Цель работы: изучение устройства и принципов работы гальванических элементов, а также процессов, происходящих при их эксплуатации.

Соберите гальванический элемент Даниэля, состоящий из медного электрода, погруженного в 1М раствор сульфата меди (CuSO_4), цинкового электрода, погруженного в 1М раствор сульфата цинка (ZnSO_4) и солевого мостика – перевернутой U-образной трубки, наполненной насыщенным раствором (KCl).

Внесите в таблицу значения стандартных электродных потенциалов медного и цинкового электродов.

По значениям равновесных потенциалов электродов определите и укажите в рабочей тетради, какой из них будет катодом, а какой - анодом.

Рассчитайте ЭДС гальванического элемента как разность равновесных потенциалов электродов.

Замкните внешнюю цепь гальванического элемента и при помощи вольтметра измерьте напряжение U в момент замыкания цепи. Повторите опыт 3 раза и рассчитайте среднее арифметическое значение напряжения в момент замыкания цепи ($U_{\text{СРЕДН}}$).

Внесите полученные значения расчетных и измеренных величин в итоговую таблицу к лабораторной работе.

Итоговая таблица к лабораторной работе «Гальванические элементы».

| Молярная концентрация растворов электролитов, моль/л | | Равновесные электродные потенциалы, В | | ЭДС элемента, В | Напряжение элемента, В |
|--|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|------------------------|
| $[\text{Cu}^{2+}]$ | $[\text{Zn}^{2+}]$ | $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ | $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ | ΔE | $U_{\text{СРЕДН}}$ |
| | | | | | |

Объясните возможную причину различия между ЭДС гальванического элемента и его напряжением.

2.1.12 Лабораторная работа «Коррозия металлов»

Цель работы: изучение процессов коррозии сплавов железа в различных средах, а также механизма действия защитных металлических покрытий.

Опыт №1

Изучение процессов коррозии гальванической пары железо-медь в кислой и нейтральной средах

Подготовьте к работе гальваническую пару, состоящую из железного стержня и медной пластины, для чего, в случае необходимости, зачистите поверхность металлов наждачной бумагой. Затем возьмите два чистых химических стакана объемом 50 мл. В один из них налейте примерно 1/3 объема 1М раствора хлорида натрия (NaCl), а во второй - такой же объем 1М раствора соляной кислоты (HCl). В каждый химический стакан добавьте по 2

капли 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$). Какова его функция?

Погрузите гальваническую пару железо-медь в раствор хлорида натрия. Отметьте время от начала погружения до появления устойчивой синей окраски. Затем ополосните гальваническую пару железо-медь дистиллированной водой и повторите опыт с раствором соляной кислоты.

По результатам опытов определите в какой среде (кислой или нейтральной) скорость коррозии выше. Объясните полученный результат. Запишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих на электродах, и суммарное уравнение реакции, а также уравнение химической реакции, приводящей к образованию синей окраски раствора.

Опыт №2

Изучение влияния различной аэрации на коррозию поверхности стали, смоченной раствором электролита

Подготовьте к опыту стальную пластинку, для чего зачистите ее поверхность шлифовальной бумагой до блеска и обезжирьте при помощи фильтровальной бумаги, смоченной в органическом растворителе (спирте, ацетоне).

На просушенную пластину нанесите 1 каплю специального раствора (смесь 0.5М раствора хлорида натрия ($NaCl$), спиртового раствора индикатора фенолфталеина и 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$). Какие ионы позволяет обнаружить гексацианоферрат (III) калия? Какие ионы можно обнаружить в растворе с помощью фенолфталеина? Какую окраску принимает фенолфталеин в щелочной среде?)

Отметьте изменения окраски капли через 3-5 минут после начала опыта и зарисуйте металлическую пластинку с каплей специального раствора в лабораторную тетрадь. Составьте уравнения электродных процессов, зарисуйте наблюдаемую картину и объясните появление малиновой окраски по краю капли.

Где располагается участок с меньшим доступом кислорода? Какую роль (катода или анода) он играет в процессе коррозии?

Опыт №3

Изучение процесса коррозии железа на поврежденном участке (дефекте) поверхности анодного и катодного защитного металлического покрытий

Подготовьте к опыту две железные пластины с нанесенными на них цинковым и оловянным покрытием соответственно. Для этого обезжирьте их поверхность спиртом, а затем протрите фильтровальной бумагой. Затем на исследуемые поверхности нанесите 1-2 глубокие царапины. На полученный дефект покрытия поместите 1-2 капли раствора серной кислоты (H_2SO_4) и туда же добавьте 1 каплю 0.5н раствора гексацианоферрата (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$).

Наблюдайте в течение 2-3 минут за изменением окраски капли на оцинкованной и луженой железных пластинах.

Объясните ваши наблюдения, запишите уравнения катодных и анодных электродных процессов, суммарное уравнение реакции и приведите схемы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое катодным.

2.1.13 Лабораторная работа «Электролиз»

Цель работы: изучение процессов электролиза водных растворов.

При выполнении данных опытов следует использовать установку, схема которой изображена на рис. 2.1.13.1.

Электролизером в данных опытах является U-образная стеклянная трубка, закрепленная в металлическом штативе в помощью винта.

Электродами служат графитовые или медные стержни. Во избежание поломки электродов и обрыва проводов с ними следует обращаться очень аккуратно.

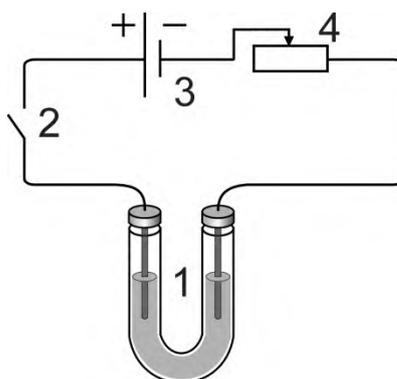


Рис. 2.1.13.1. Схема лабораторной установки для проведения качественных опытов по электролизу растворов: 1 – электролизер, 2 – ключ, 3 – выпрямитель, 4 – реостат.

Опыт №1

Изучение процессов электролиза водного раствора йодида калия с инертными электродами.

Категорически запрещается прикасаться к открытым участкам соединительных проводов и металлическим контактам после включения электрического тока!

Соберите лабораторную установку для электролиза водных растворов электролитов в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.1.13.1.

Подготовьте к работе два графитовых электрода. Для этого аккуратно зачистите их поверхность шлифовальной бумагой после чего ополосните электроды в 0.5М растворе тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и дистиллированной воде.

В стеклянную U-образную трубку аккуратно налейте 3 мл 0.1М водного раствора йодида калия (KI).

В каждое колено U-образной трубки добавьте по 2-3 капли раствора фенолфталеина.

Поместите в электролизер подготовленные к работе графитовые электроды.

Проверьте соответствие собранной установки схеме, указанной на рис. 2.1.13.1, и установите регулятор сопротивления реостата в среднее положение.

Включите источник постоянного тока и замкните цепь.

Наблюдайте происходящие на электродах процессы в течение 2-3 минут, затем отключите прибор из сети.

Разберите установку, аккуратно промойте электролизер и электроды.

Укажите в отчете наблюдаемые в катодном и анодном пространствах электролизера визуальные эффекты. Напишите уравнения проходивших на электродах электрохимических процессов. Отметьте, где происходят процессы окисления и восстановления. Почему использованные в этом опыте электроды называют инертным?

Опыт №2

Изучение процессов электролиза водного раствора сульфата меди (II) с активным анодом.

Соберите лабораторную установку для электролиза водных растворов электролитов в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.1.13.1.

Подготовьте к работе два электрода:

Первый электрод – графитовый катод, поверхность которого аккуратно зачистите шлифовальной бумагой после чего ополосните электрод в 0.5M растворе тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и дистиллированной воде.

Затем электрод необходимо высушить и взвесить на аналитических весах. Значение массы электрода m_0 , г запишите в отчет.

Второй электрод – медный анод, поверхность которого также необходимо зачистить шлифовальной бумагой после чего ополоснуть электрод в дистиллированной воде.

В стеклянную U-образную трубку аккуратно налейте 3 мл 0.5M водного раствора сульфата меди (II) (CuSO_4).

Поместите в электролизер подготовленные к работе электроды. Обратите внимание на то, чтобы медный электрод был подключен к положительному (+) полюсу источника постоянного тока!

Проверьте соответствие собранной установки схеме, указанной на рис. 2.1.13.1, и установите регулятор сопротивления реостата в среднее положение.

Включите источник постоянного тока и замкните цепь.

Наблюдайте происходящие на электродах процессы в течение 3-5 минут, затем отключите прибор из сети.

Разберите установку, аккуратно промойте электролизер и электроды. Графитовый катод аккуратно очистите с помощью шлифовальной бумаги.

Укажите в отчете, что происходит с поверхностью графитового электрода при электролизе. Напишите уравнения проходивших на электродах электрохимических процессов. Отметьте, где происходят процессы окисления и восстановления. Почему использованный в этом опыте анод называют активным?

2.1.14 Лабораторная работа «Полимерные материалы и их свойства»

Цель работы: изучение свойств полимерных материалов.

Опыт №1

Вспенивание полистирола

В химический стакан, наполненный на 2/3 водой, поместите 1-2 микрошпателя гранул полистирола. (Гранулы полистирола, используемые в данном опыте, состоят из полимера, в состав которого введен порофор - вещество, разлагающееся с образованием большого количества газов). Тонут или всплывают гранулы? Поставьте химический стакан на плитку и нагрейте воду до кипения. Что происходит с гранулами во время кипения воды? Как изменяются их размеры? После 4-5 минут кипения воды выключите плитку и стеклянной палочкой извлеките несколько вспененных гранул. Попробуйте сдавить гранулы пальцами. Легко ли это сделать?

Запишите реакцию разложения гидрокарбоната аммония $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, используемого в данном опыте в качестве порофора. Можно ли в кипящей воде вспенить полипропилен?

Рассмотрите образцы вспененных полимеров, используемых в строительстве в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Опыт №2

Сопоставление химической стойкости поликапроамида и полиэтилентерефталата

В две пробирки поместите по кусочку ткани, изготовленной из поликапроамида (капрона). В первую пробирку прилейте раствор соляной кислоты, во вторую – раствор гидроксида натрия. Какие изменения происходят с полимером в каждом случае?

В две другие пробирки поместите по кусочку пленки из полиэтилентерефталата. В первую пробирку прилейте раствор соляной кислоты, во вторую – раствор гидроксида натрия. Какие изменения происходят с пленкой?

Сделайте вывод о стабильности поликапроамида и полиэтилентерефталата в кислой и щелочной средах.

Опыт №3

Дегидрохлорирование поливинилхлорида

При воздействии высоких температур поливинилхлорид разлагается с образованием хлороводорода. Для того, чтобы это установить, в данном опыте используется *проба Бейльштейна*. Медная проволока, при внесении ее

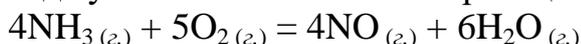
в пламя, окисляется с образованием оксида меди CuO. При касании раскаленной проволокой образца поливинилхлорида происходит его деструкция, а выделяющийся HCl взаимодействует с CuO с образованием CuCl₂ и воды. Хлорид меди (II) окрашивает пламя в характерный зеленый цвет.

Хорошо прогрейте в пламени горелки медную проволоку. (Прогреть нужно до тех пор, пока пламя при внесении в него проволоки не перестанет изменять цвет). Раскаленной проволокой коснитесь (*осторожно!*) кусочка поливинилхлорида. Снова внесите проволоку в пламя. Как изменяется окраска пламени? Запишите уравнение реакции дегидрохлорирования полимера.

2.2 Практические занятия

2.2.1 Практическое занятие «Химическая термодинамика»

Пример: Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (двумя способами) в ходе указанной химической реакции.



Является ли она экзо- или эндотермической? Возможно ли ее протекание в стандартных условиях?

Решение

Согласно следствию из закона Гесса тепловой эффект химической реакции определяется по формуле:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f H^\circ_{298})_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}(g)) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(g)) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3(g)) - 5\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2(g)).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{O}_2(g)) = 0$, тогда:

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}(g)) + 6\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(g)) - 4\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NH}_3(g)).$$

Стандартные энтальпии образования сложных веществ найдем в таблице 2.2.1.1 и подставим в полученную формулу:

$$\Delta_r H^\circ = 4\text{моль} \cdot 90,3\text{кДж/моль} + 6\text{моль} \cdot (-241,8)\text{кДж/моль} - 4\text{моль} \cdot (-46,0)\text{кДж/моль} = -905,6\text{кДж}.$$

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum (n \cdot S^\circ_{298})_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot S^\circ_{298})_{\text{исходных веществ}},$$

где n – стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta_r S^\circ = 4S^\circ_{298}(\text{NO}(g)) + 6S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}(g)) - 4S^\circ_{298}(\text{NH}_3(g)) - 5S^\circ_{298}(\text{O}_2(g)).$$

Стандартные энтропии веществ найдем в таблице 2.2.1.1 и подставим в полученную формулу:

$$\Delta_r S^\circ = 4 \text{ моль} \cdot 210.4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} + 6 \text{ моль} \cdot 188.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 4 \text{ моль} \cdot 192.2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - 5 \text{ моль} \cdot 204.9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 179.9 \text{ Дж/К}.$$

Условием принципиальной возможности протекания реакции в стандартных условиях является $\Delta_r G^\circ < 0$.

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции можно рассчитать по формуле:

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{продуктов}} - \sum (n \cdot \Delta_f G_{298}^\circ)_{\text{исходных веществ}},$$

где n - стехиометрические коэффициенты, с которыми исходные вещества и продукты реакции входят в термохимическое уравнение реакции.

Перепишем эту формулу для данной реакции:

$$\Delta_r G^\circ = 4 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{NO}_{(г.)}) + 6 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(г.)}) - 4 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{NH}_3_{(г.)}) - 5 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{O}_2_{(г.)}).$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простых веществ равна 0, то $\Delta_f G_{298}^\circ (\text{O}_2_{(г.)}) = 0$, тогда:

$$\Delta_r G^\circ = 4 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{NO}_{(г.)}) + 6 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(г.)}) - 4 \Delta_f G_{298}^\circ (\text{NH}_3_{(г.)}).$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования сложных веществ найдем в таблице 2.2.1.1 и подставим в формулу:

$$\Delta_r G^\circ = 4 \text{ моль} \cdot 86,6 \text{ кДж/моль} + 6 \text{ моль} \cdot (-228,6) \text{ кДж/моль} - 4 \text{ моль} \cdot (-16,7) \text{ кДж/моль} = -958,4 \text{ кДж}.$$

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции можно рассчитать и другим способом. Поскольку ранее были рассчитаны $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для данной реакции, то подставив их значения в формулу:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

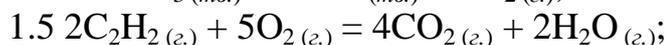
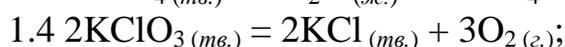
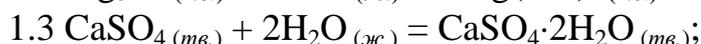
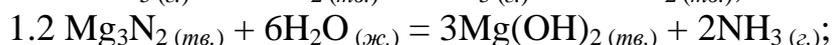
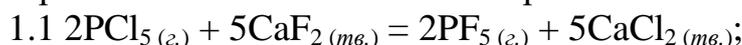
легко найти $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G^\circ = -905.6 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot 179.9 \text{ Дж/К} \cdot 10^{-3} = -958.6 \text{ кДж}.$$

Поскольку расчет ведется при стандартных условиях, то $T = 298 \text{ К}$. Множитель 10^{-3} необходим для перевода джоулей в килоджоули. Небольшое различие в значениях $\Delta_r G^\circ$, полученных двумя разными способами не принципиально и обусловлено погрешностями при расчетах.

Контрольные задачи

Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (двумя способами) в ходе указанной химической реакции. Является ли она экзо- или эндотермической? Возможно ли ее протекание в стандартных условиях?



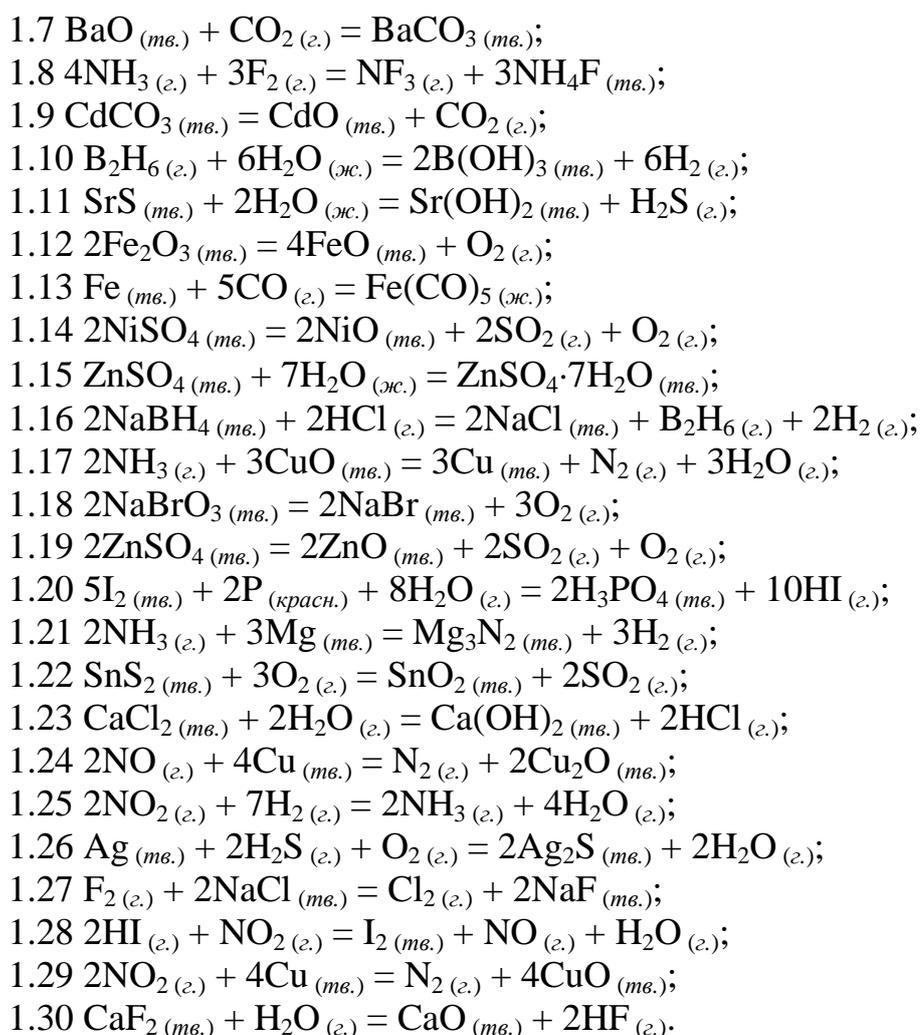


Таблица 2.2.1.1 – Термодинамические свойства веществ

| Вещество | $\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль | S°_{298} , Дж/моль·К | $\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль |
|-------------------------------|--|--------------------------------|--|
| $\text{Ag}_{(мв.)}$ | 0 | 42,6 | 0 |
| $\text{AgBr}_{(мв.)}$ | -100,7 | 107,1 | -97,2 |
| $\text{AgCl}_{(мв.)}$ | -127,1 | 96,1 | -109,8 |
| $\text{AgI}_{(мв.)}$ | -61,9 | 115,5 | -66,4 |
| $\text{AgNO}_3(мв.)$ | -124,5 | 140,9 | -33,6 |
| $\text{Ag}_2\text{S}_{(мв.)}$ | -32,8 | 144,0 | -40,8 |
| $\text{Al}_{(мв.)}$ | 0 | 28,4 | 0 |
| $\text{AlCl}_3(мв.)$ | -704,2 | 109,3 | -628,6 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3(мв.)$ | -1676,0 | 50,9 | -1582,0 |
| $\text{As}_2\text{O}_3(мв.)$ | -1334,7 | 233,5 | -1176,4 |
| $\text{As}_2\text{S}_3(мв.)$ | -159,0 | 163,6 | -158,0 |
| $\text{B}_2\text{H}_6(г.)$ | +38,5 | 232,0 | +89,6 |
| $\text{B(OH)}_3(мв.)$ | -1094,0 | 88,7 | -968,8 |
| $\text{B}_2\text{O}_3(мв.)$ | -1254,0 | 80,8 | — |
| $\text{BaCO}_3(мв.)$ | -1219,0 | 112,0 | -1139,0 |
| $\text{BaO}_{(мв.)}$ | -558,1 | 70,3 | -528,4 |
| $\text{C}_{(графит)}$ | 0 | 5,7 | 0 |
| $\text{CH}_4(г.)$ | -74,9 | 186,2 | -50,8 |
| $\text{C}_2\text{H}_2(г.)$ | +226,8 | 200,8 | +208,5 |

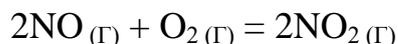
| | | | |
|----------------------------|---------|-------|---------|
| C_4H_{10} (г.) | -124,7 | 310,0 | — |
| CH_3CHO (г.) | -166,2 | 264,6 | -133,1 |
| CH_3OH (ж.) | -238,6 | 126,8 | -166,2 |
| C_2H_5OH (ж.) | -277,2 | 160,7 | -174,8 |
| CO (г.) | -110,5 | 197,5 | -137,1 |
| CO_2 (г.) | -393,5 | 213,7 | -394,4 |
| $CaCl_2$ (мв.) | -795,9 | 108,4 | -749,4 |
| CaF_2 (мв.) | -1220,9 | 68,5 | -1168,5 |
| CaO (мв.) | -635,5 | 39,7 | -604,2 |
| $Ca(OH)_2$ (мв.) | -985,1 | 83,4 | -897,1 |
| CaS (мв.) | -482,4 | 56,5 | -477,4 |
| $CaSO_4$ (мв.) | -1432,0 | 106,7 | -1320,3 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (мв.) | -2021,1 | 194,0 | -1795,7 |
| $CdCO_3$ (мв.) | -754,6 | 96,7 | -674,5 |
| CdO (мв.) | -260,0 | 54,8 | -229,3 |
| Cl_2 (г.) | 0 | 222,9 | 0 |
| Cr_2O_3 (мв.) | -1140,6 | 81,2 | -1059,0 |
| Cu (мв.) | 0 | 33,2 | 0 |
| CuO (мв.) | -162,0 | 42,6 | -129,4 |
| Cu_2O (мв.) | -173,2 | 92,9 | -150,5 |
| Cu_2S (мв.) | -79,5 | 121,0 | -86,3 |
| $CuSO_4$ (мв.) | -770,9 | 109,0 | -661,8 |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (мв.) | -2279,4 | 300,0 | -1879,9 |
| F_2 (г.) | 0 | 202,7 | 0 |
| Fe (мв.) | 0 | 27,2 | 0 |
| $Fe(CO)_5$ (ж.) | -764,0 | 338,0 | -695,2 |
| FeO (мв.) | -264,8 | 60,8 | -244,3 |
| Fe_2O_3 (мв.) | -822,2 | 87,4 | -740,3 |
| Fe_3O_4 (мв.) | -1117,1 | 146,2 | -1014,2 |
| FeS (мв.) | -100,4 | 60,3 | -100,8 |
| H_2 (г.) | 0 | 130,5 | 0 |
| HCN (г.) | +135,0 | 113,1 | +125,5 |
| HCl (г.) | -91,8 | 186,8 | -94,8 |
| HF (г.) | -270,7 | 173,7 | -272,8 |
| HI (г.) | +26,6 | 206,5 | +1,8 |
| H_2O (ж.) | -294,6 | 75,9 | -243,5 |
| H_2O (г.) | -241,8 | 188,6 | -228,6 |
| H_3PO_4 (мв.) | -1279,0 | 110,5 | -1119,1 |
| H_2S (г.) | -21,0 | 205,7 | -33,8 |
| H_2SeO_3 (мв.) | -524,8 | — | — |
| Hg (ж.) | 0 | 75,9 | 0 |
| $Hg(NO_3)_2$ (мв.) | -392,0 | — | -184,0 |
| HgO (красн.) | -90,9 | 70,3 | -58,6 |
| HgS (мв.) | -59,0 | 82,4 | -51,4 |
| I_2 (мв.) | 0 | 116,2 | 0 |
| K (мв.) | 0 | 71,5 | 0 |
| KCl (мв.) | -435,9 | 82,6 | -408,0 |
| $KClO_3$ (мв.) | -391,2 | 125,0 | -289,9 |
| $KMnO_4$ (мв.) | -813,4 | 171,7 | -713,8 |

| | | | |
|--|---------|-------|---------|
| KNO_2 (мв.) | -370,3 | 117,0 | -281,6 |
| KNO_3 (мв.) | -493,2 | 132,9 | -393,1 |
| K_2S (мв.) | -428,4 | 111,3 | -404,2 |
| K_2SO_3 (мв.) | -1116,7 | 156,5 | -1025,0 |
| K_2SO_4 (мв.) | -1433,7 | 175,7 | -1316,4 |
| Mg (мв.) | 0 | 32,7 | 0 |
| MgCO_3 (мв.) | -1113,1 | 65,7 | -1029,3 |
| Mg_3N_2 (мв.) | -461,1 | 87,9 | -400,9 |
| MgO (мв.) | -601,8 | 26,9 | -569,6 |
| Mg(OH)_2 (мв.) | -924,7 | 63,1 | -833,7 |
| Mn (мв.) | 0 | 32,0 | 0 |
| MnO_2 (мв.) | -521,5 | 53,1 | -466,7 |
| Mn_2O_3 (мв.) | -957,7 | 110,5 | -879,9 |
| Mn(OH)_2 (мв.) | -700,0 | 94,9 | -618,7 |
| MoS_2 (мв.) | -248,1 | 62,6 | -239,2 |
| N_2 (з.) | 0 | 199,9 | 0 |
| NF_3 (з.) | -126,0 | 260,6 | -84,4 |
| NH_3 (з.) | -46,0 | 192,2 | -16,7 |
| NH_4Cl (мв.) | -314,2 | 95,8 | -203,2 |
| NH_4F (мв.) | -463,6 | 71,9 | -348,4 |
| NH_4ClO_4 (мв.) | -295,2 | — | — |
| $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (мв.) | -1799,0 | — | — |
| NO (з.) | +90,3 | 210,6 | +86,6 |
| NO_2 (з.) | +33 | 240,2 | +51,5 |
| NaBH_4 (мв.) | -183,3 | 101,3 | -119,5 |
| NaBr (мв.) | -361,4 | 86,8 | -349,3 |
| NaBrO_3 (мв.) | -342,8 | 130,5 | -252,6 |
| NaCN (мв.) | -89,8 | — | — |
| NaCl (мв.) | -411,1 | 72,1 | -384,0 |
| Na_2CO_3 (мв.) | -1131,0 | 136,4 | -1047,5 |
| NaF (мв.) | -572,8 | 51,2 | -542,6 |
| NaHCO_3 (мв.) | -947,7 | 102,0 | -851,9 |
| NiO (мв.) | -239,7 | 38,0 | -211,6 |
| NiSO_4 (мв.) | -873,5 | 103,9 | -763,8 |
| O_2 (з.) | 0 | 205,0 | 0 |
| P (красн.) | -17,4 | 22,8 | -11,9 |
| PCl_5 (з.) | -366,9 | 364,4 | -297,1 |
| PF_5 (з.) | -1593,0 | 293,0 | -1517,2 |
| P_2O_5 (мв.) | -2984,0 | 228,9 | -2697,6 |
| $\text{Pb(NO}_3)_2$ (мв.) | -451,7 | 217,9 | -256,9 |
| PbO (мв.) | -219,3 | 66,1 | -189,1 |
| PbO_2 (мв.) | -276,6 | 74,9 | -218,3 |
| SO_2 (з.) | -296,9 | 248,1 | -300,2 |
| Sb (мв.) | 0 | 45,7 | 0 |
| Sb_2O_3 (мв.) | -1417,1 | 265,3 | -1250,8 |
| Sb_2S_3 (мв.) | -157,7 | 181,6 | -156,1 |
| SiC (мв.) | -66,1 | 16,6 | -63,7 |
| SiCl_4 (з.) | -657,5 | 331,0 | -617,6 |
| SiO_2 (кварц) | -910,9 | 41,8 | -856,7 |
| SnO_2 (мв.) | -580,8 | 52,3 | -519,9 |

| | | | |
|--|---------|-------|---------|
| SnS ₂ (мв.) | -82,4 | 87,4 | -74,1 |
| Sr(OH) ₂ (мв.) | -959,4 | 86,6 | -870,3 |
| SrS (мв.) | -452,3 | 68,2 | -447,7 |
| TlF ₃ (мв.) | -327,0 | 95,7 | -306,2 |
| Tl ₂ O ₃ (мв.) | -390,4 | 148,1 | -321,4 |
| Zn (мв.) | 0 | 41,6 | 0 |
| ZnO (мв.) | -350,6 | 43,6 | -320,7 |
| ZnS (мв.) | -205,4 | 57,74 | -200,7 |
| ZnSO ₄ (мв.) | -981,4 | 110,5 | -870,1 |
| ZnSO ₄ ·7H ₂ O (мв.) | -3078,5 | 388,7 | -2563,9 |

2.2.2 Практическое занятие «Химическая кинетика»

Пример 1. Как изменится скорость реакции окисления оксида азота (II) кислородом воздуха:



при увеличении концентрации оксида азота (II) в 3 раза? При увеличении давления в системе в 2 раза?

Решение:

1) Определим изменение скорости реакции при увеличении концентрации оксида азота (II). Для этого согласно закону действующих масс запишем кинетическое уравнение данной реакции для исходных концентраций:

$$v_{\text{исх}} = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Обозначим исходную концентрацию оксида азота (II) как [NO], тогда концентрация оксида азота (II) после увеличения в 3 раза будет 3[NO], а кинетическое уравнение для скорости реакции примет вид:

$$v_{\text{кон}} = k \cdot (3[\text{NO}])^2 \cdot [\text{O}_2] = 9 \cdot k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = 9 \cdot v_{\text{исх}}.$$

Т.е. скорость реакции при увеличении концентрации оксида азота в 3 раза увеличится в 9 раз.

2) Определим изменение скорости реакции при увеличении давления в системе в 2 раза. Поскольку реагирующие вещества – газы, кинетическое уравнение для исходных концентраций можно записать через парциальные давления компонентов:

$$v_{\text{исх}} = k_p \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}.$$

Обозначим исходные парциальные давления оксида азота (II) и кислорода как p_{NO} и p_{O_2} . Поскольку повышение общего давления в системе в 2 раза равносильно повышению парциального давления каждого компонента в 2 раза, парциальные давления оксида азота (II) и кислорода после повышения давления можно обозначить как $2p_{\text{NO}}$ и $2p_{\text{O}_2}$, тогда:

$$v_{\text{кон}} = k_p \cdot (2 \cdot p_{\text{NO}})^2 (2 \cdot p_{\text{O}_2}) = 8 \cdot k_p \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} = 8 \cdot v_{\text{исх}}$$

Т.е. скорость реакции при увеличении давления в системе в 2 раза увеличится в 8 раз.

Пример 2. Рассчитайте, как изменится скорость химической реакции при увеличении температуры на 40°C, если тепловой коэффициент равен 3.2?

Решение:

Для решения задачи воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

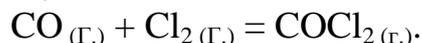
Поскольку температура увеличилась на 40°C, то $t_2 - t_1 = 40$, тогда:

$$\frac{v_2}{v_1} = 3.2^{\frac{40}{10}} = 3.2^4 = 104.8576 \approx 105.$$

Т.е. при повышении температуры на 40°C скорость реакции увеличивается в 105 раз.

Контрольные задачи

1 Для получения фосгена осуществляют взаимодействие оксида углерода (II) и хлора по реакции:



Рассчитайте, как изменится скорость данной простой реакции:

1.1 При увеличении концентрации хлора в 2 раза? При увеличении давления в системе в 3 раза?

1.2 При увеличении концентрации оксида углерода (II) в 3 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

1.3 При уменьшении концентрации хлора в 3 раза? При увеличении давления в системе в 4 раза?

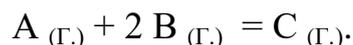
1.4 При уменьшении концентрации оксида углерода (II) в 2 раза? При увеличении давления в системе в 2.5 раза?

1.5 При увеличении концентрации хлора в 1.5 раза? При уменьшении давления в системе в 2 раза?

1.6 При уменьшении концентрации хлора в 4 раза? При уменьшении давления в системе в 5 раз?

1.7 При увеличении концентрации оксида углерода (II) в 2.5 раза? При увеличении давления в системе в 7 раз?

2 В системе протекает следующая простая химическая реакция между газообразными веществами А и В:



Рассчитайте, как изменится скорость данной реакции:

2.1 при увеличении концентрации вещества А в 3 раза? При увеличении давления в системе в 2 раза?

2.2 при уменьшении концентрации вещества В в 2 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

2.3 при уменьшении концентрации вещества А в 4 раза? При увеличении давления в системе в 3 раза?

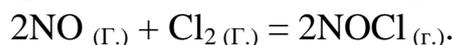
2.4 при увеличении концентрации вещества В в 2 раза? При увеличении давления в системе в 1.5 раза?

2.5 при увеличении концентрации вещества А в 5 раз? При уменьшении давления в системе в 4 раза?

2.6 при уменьшении концентрации вещества В в 7 раз? При уменьшении давления в системе в 2.5 раза?

2.7 при уменьшении концентрации вещества А в 2.5 раза? При увеличении давления в системе в 4 раза?

3 Простая химическая реакция идет согласно уравнению:



Рассчитайте, как изменится скорость данной реакции:

3.1 При увеличении концентрации хлора в 3 раза? При увеличении давления в системе в 3 раза?

3.2 При увеличении концентрации оксида азота (II) в 2 раза? При уменьшении давления в системе в 3 раза?

3.3 При уменьшении концентрации хлора в 5 раз? При увеличении давления в системе в 4 раза?

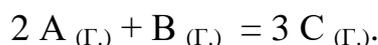
3.4 При уменьшении концентрации оксида азота (II) в 2.5 раза? При увеличении давления в системе в 2.5 раза?

3.5 При увеличении концентрации хлора в 3.5 раза? При уменьшении давления в системе в 2 раза?

3.6 При уменьшении концентрации хлора в 2 раза? При уменьшении давления в системе в 5 раз?

3.7 При увеличении концентрации оксида азота (II) в 1.5 раза? При увеличении давления в системе в 7 раз?

4 Каким образом необходимо изменить давление, чтобы скорость простой химической реакции:



4.1 увеличилась в 2.744 раз?

4.2 уменьшилась в 27 раз?

4.3 увеличилась в 3.375 раз?

4.4 уменьшилась в 1.728 раз?

4.5 увеличилась в 64 раза?

4.6 уменьшилась в 125 раз?

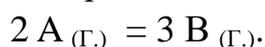
4.7 увеличилась в 4.096 раз?

4.8 уменьшилась в 9.261 раз?

4.9 увеличилась в 166.375 раз?

4.10 уменьшилась в 74.088 раз?

5 Каким образом необходимо изменить концентрацию вещества А, чтобы скорость простой химической реакции:



- 5.1 увеличилась в 16 раз?
- 5.2 уменьшилась в 4 раза?
- 5.3 увеличилась в 25 раз?
- 5.4 уменьшилась в 49 раз?
- 5.5 увеличилась в 100 раз?
- 5.6 уменьшилась в 9 раз?
- 5.7 увеличилась в 16 раз?
- 5.8 уменьшилась в 56.25 раз?
- 5.9 увеличилась в 2.25 раз?
- 5.10 уменьшилась в 38.44 раз?

6 Рассчитайте, как изменится скорость химической реакции:

6.1 при увеличении температуры с 23°C до 63°C , температурный коэффициент равен 3.3.

6.2 при увеличении температуры с 10°C до 50°C , температурный коэффициент равен 2.5.

6.3 при увеличении температуры с 35°C до 55°C , температурный коэффициент равен 4.1.

6.4 при увеличении температуры с 24°C до 64°C , температурный коэффициент равен 5.

6.5 при увеличении температуры с 44°C до 74°C , температурный коэффициент равен 3,5

6.6 при увеличении температуры с 11°C до 41°C , температурный коэффициент равен 2.

6.7 при увеличении температуры с 25°C до 65°C , температурный коэффициент равен 4,5.

6.8 при увеличении температуры с 32°C до 52°C , температурный коэффициент равен 3.

6.9 при увеличении температуры с 28°C до 68°C , температурный коэффициент равен 4.

6.10 при увеличении температуры с 45°C до 75°C , температурный коэффициент равен 3,2.

6.11 при увеличении температуры с 15°C до 35°C , температурный коэффициент равен 5.

6.12 при увеличении температуры с 26°C до 46°C , температурный коэффициент равен 2.5.

6.13 при уменьшении температуры с 47°C до 17°C , температурный коэффициент равен 3.

6.14 уменьшении температуры с 52°C до 22°C , температурный коэффициент равен 4.2.

6.15 при уменьшении температуры с 86°C до 36°C , температурный

коэффициент равен 3.6.

6.16 при уменьшении температуры с 40°C до 10°C, температурный коэффициент равен 2.9.

6.17 при уменьшении температуры с 75°C до 35°C, температурный коэффициент равен 3.2.

6.18 при уменьшении температуры с 63°C до 23°C, температурный коэффициент равен 2.

6.19 при уменьшении температуры с 51 °C до 11°C, температурный коэффициент равен 2.5.

6.20 при уменьшении температуры с 39°C до 19°C, температурный коэффициент равен 4.

6.21 при уменьшении температуры с 72°C до 32°C, температурный коэффициент равен 4.7.

6.22 при уменьшении температуры с 57°C до 17°C, температурный коэффициент равен 3.8.

6.23 при уменьшении температуры с 58°C до 28°C, температурный коэффициент равен 2.4.

6.24 при уменьшении температуры с 34°C до 14°C, температурный коэффициент равен 5.

6.25 при уменьшении температуры с 71°C до 21°C, температурный коэффициент равен 2.7.

2.2.3 Практическое занятие «Растворы»

Пример 1. Рассчитайте процентное содержание 3 М раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1.150 г/см³.

Решение:

Поскольку молярная концентрация данного раствора составляет 3 М, в его 1 литре содержится 3 моль фосфорной кислоты.

Найдем молярную массу кислоты: $M(H_3PO_4) = 1 \times 3 + 31 + 16 \times 4 = 98$ г/моль.

Масса чистой кислоты в 1 литре раствора равна:

$$m_{p.v-va} = C_M \cdot M = 98 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 294 \text{ г/л.}$$

Найдем массу 1 литра раствора:

$$m(H_3PO_4) = V \cdot \rho = 1.150 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ см}^3 = 1150 \text{ г.}$$

Отсюда ω (%) = $(294 / 1150) \times 100 = 25.6$ %.

Пример 2. Рассчитайте молярную концентрацию 7 % раствора хлорида бария ($BaCl_2$), имеющего плотность 1,062 г/мл.

Решение:

Поскольку процентное содержание данного раствора составляет 7 %, в его 100 граммах содержится 7 грамм хлорида бария.

Найдем молярную массу соли: $M(BaCl_2) = 137 + 35,5 \times 2 = 208$ г/моль.

Химическое количество соли в 100 граммах раствора равно:

$$n(\text{BaCl}_2) = m / M = 7 \text{ г} : 208 \text{ г/моль} = 0,034 \text{ моль.}$$

Найдем объём 100 граммов раствора:

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho = 100 \text{ г} : 1,062 \text{ г/мл} = 94,2 \text{ мл} = 0,0942 \text{ л.}$$

Отсюда $C_M = 0,034 \text{ моль} / 0,0942 \text{ л} = 0,36 \text{ моль/л.}$

Контрольные задачи

1. Рассчитайте молярную концентрацию:

- 1.1 1,26 % раствора азотной кислоты (HNO_3), имеющего плотность 1,005 г/мл.
- 1.2 2,49 % раствора серной кислоты (H_2SO_4), имеющего плотность 1,015 г/мл.
- 1.3 4,0 % раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность 1,020 г/мл.
- 1.4 6,0 % раствора плавиковой кислоты (HF), имеющего плотность 1,021 г/мл.
- 1.5 5,41 % раствора соляной кислоты (HCl), имеющего плотность 1,025 г/мл.
- 1.6 4,43 % раствора хлорной кислоты (HClO_4), имеющего плотность 1,025 г/мл.
- 1.7 1,84 % раствора гидроксида калия (KOH), имеющего плотность 1,015 г/мл.
- 1.8 5,56 % раствора гидроксида натрия (NaOH), имеющего плотность 1,060 г/мл.
- 1.9 8,0 % раствора карбоната калия (K_2CO_3), имеющего плотность 1,071 г/мл.
- 1.10 3,05 % раствора карбоната натрия (Na_2CO_3), имеющего плотность 1,030 г/мл.
- 1.11 4,0 % раствора нитрата аммония (NH_4NO_3), имеющего плотность 1,015 г/мл.
- 1.12 2,0 % раствора нитрата калия (KNO_3), имеющего плотность 1,011 г/мл.
- 1.13 12,0 % раствора нитрата натрия (NaNO_3), имеющего плотность 1,082 г/мл.
- 1.14 14,0% раствора сульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), имеющего плотность 1,081 г/мл.
- 1.15 4,0 % раствора сульфата натрия (Na_2SO_4), имеющего плотность 1,035 г/мл.
- 1.16 10,0 % раствора хлорида аммония (NH_4Cl), имеющего плотность 1,029 г/мл.
- 1.17 8,00 % раствора хлорида калия (KCl), имеющего плотность 1,050 г/мл.
- 1.18 12,0 % раствора хлорида кальция (CaCl_2), имеющего плотность 1,101 г/мл.
- 1.19 2,00 % раствора хлорида натрия (NaCl), имеющего плотность 1,012 г/мл.
- 1.20 10,0 % раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), имеющего плотность 1,013 г/мл.
- 1.21 6,0 % раствора бромиды калия (KBr), имеющего плотность 1,043 г/мл.
- 1.22 10,0 % раствора бромиды натрия (NaBr), имеющего плотность 1,080 г/мл.
- 1.23 2,00 % раствора хлорида кобальта (CoCl_2), имеющего плотность 1,017 г/мл.
- 1.24 8,0 % раствора хлорида цезия (CsCl), имеющего плотность 1,339 г/мл.
- 1.25 16,0 % раствора хлорида лития (LiCl), имеющего плотность 1,091 г/мл.
- 1.26 2,0 % раствора сульфата цинка (ZnSO_4), имеющего плотность 1,019 г/мл.
- 1.27 4,0 % раствора фосфата натрия (Na_3PO_4), имеющего плотность 1,041 г/мл.
- 1.28 2,0 % раствора йодида калия (KI), имеющего плотность 1,013 г/мл.
- 1.29 1,0 % раствора перманганата калия (KMnO_4), имеющего плотность 1,006 г/мл.
- 1.30 6,0 % раствора сульфата меди (CuSO_4), имеющего плотность 1,062 г/мл.

2 Рассчитайте процентное содержание (массовую долю в %):

- 2.1 3,95 М раствора хлорида аммония (NH_4Cl), имеющего плотность 1,057 г/см³.
- 2.2 2,05 М раствора хлорида калия (KCl), имеющего плотность 1,090 г/см³.
- 2.3 1,64 М раствора хлорида кальция (CaCl_2), имеющего плотность 1,139 г/см³.
- 2.4 3,93 М раствора хлорида натрия (NaCl), имеющего плотность 1,148 г/см³.

- 2.5 5,19 М раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), имеющего плотность $1,038 \text{ г/см}^3$.
- 2.6 2,42 М раствора бромида калия (KBr), имеющего плотность $1,198 \text{ г/см}^3$.
- 2.7 2,28 М раствора бромида натрия (NaBr), имеющего плотность $1,175 \text{ г/см}^3$.
- 2.8 1,64 М раствора хлорида кобальта (CoCl_2), имеющего плотность $1,182 \text{ г/см}^3$.
- 2.9 4,41 М раствора хлорида цезия (CsCl), имеющего плотность $1,385 \text{ г/см}^3$.
- 2.10 1,01 М раствора сульфата меди (CuSO_4), имеющего плотность $1,155 \text{ г/см}^3$.
- 2.11 7,70 М раствора хлорида лития (LiCl), имеющего плотность $1,166 \text{ г/см}^3$.
- 2.12 1,17 М раствора сульфата цинка (ZnSO_4), имеющего плотность $1,181 \text{ г/см}^3$.
- 2.13 0,60 М раствора фосфата натрия (Na_3PO_4), имеющего плотность $1,096 \text{ г/см}^3$.
- 2.14 2,11 М раствора йодида калия (KI), имеющего плотность $1,249 \text{ г/см}^3$.
- 2.15 0,26 М раствора перманганата калия (KMnO_4), имеющего плотность $1,027 \text{ г/см}^3$.
- 2.16 9,99 М раствора азотной кислоты (HNO_3), имеющего плотность $1,300 \text{ г/см}^3$.
- 2.17 9,00 М раствора серной кислоты (H_2SO_4), имеющего плотность $1,490 \text{ г/см}^3$.
- 2.18 6,40 М раствора фосфорной кислоты (H_3PO_4), имеющего плотность $1,315 \text{ г/см}^3$.
- 2.19 13,00 М раствора плавиковой кислоты (HF), имеющего плотность $1,084 \text{ г/см}^3$.
- 2.20 6,47 М раствора соляной кислоты (HCl), имеющего плотность $1,105 \text{ г/см}^3$.
- 2.21 3,67 М раствора хлорной кислоты (HClO_4), имеющего плотность $1,210 \text{ г/см}^3$.
- 2.22 5,08 М раствора гидроксида калия (KOH), имеющего плотность $1,220 \text{ г/см}^3$.
- 2.23 16,73 М раствора гидроксида натрия (NaOH), имеющего плотность $1,480 \text{ г/см}^3$.
- 2.24 1,52 М раствора карбоната калия (K_2CO_3), имеющего плотность $1,169 \text{ г/см}^3$.
- 2.25 1,01 М раствора карбоната натрия (Na_2CO_3), имеющего плотность $1,100 \text{ г/см}^3$.
- 2.26 2,41 М раствора нитрата аммония (NH_4NO_3), имеющего плотность $1,074 \text{ г/см}^3$.
- 2.27 1,51 М раствора нитрата калия (KNO_3), имеющего плотность $1,090 \text{ г/см}^3$.
- 2.28 2,39 М раствора нитрата натрия (NaNO_3), имеющего плотность $1,127 \text{ г/см}^3$.
- 2.29 1,50 М раствора сульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), имеющего плотность $1,104 \text{ г/см}^3$.
- 2.30 2,72 М раствора сульфата натрия (Na_2SO_4), имеющего плотность $1,040 \text{ г/см}^3$.

2.2.4 Практическое занятие «Коррозия металлов»

Пример. Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-медь.

Решение:

Выпишем значения стандартных электродных потенциалов железа и меди, и сравним для того чтобы определить, где будут протекать катодные и анодные реакции

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$$

(-)

анод

окисление

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$$

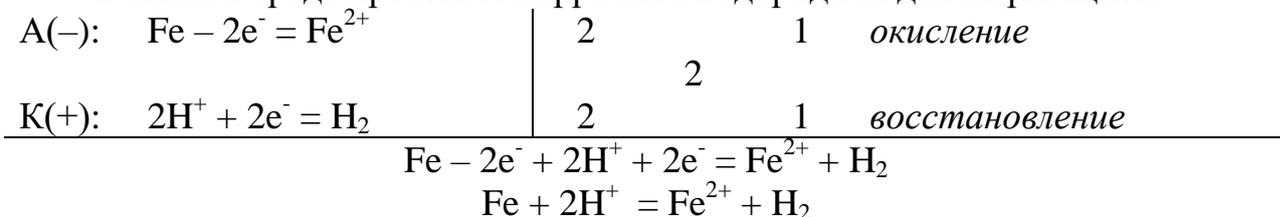
(+)

катод

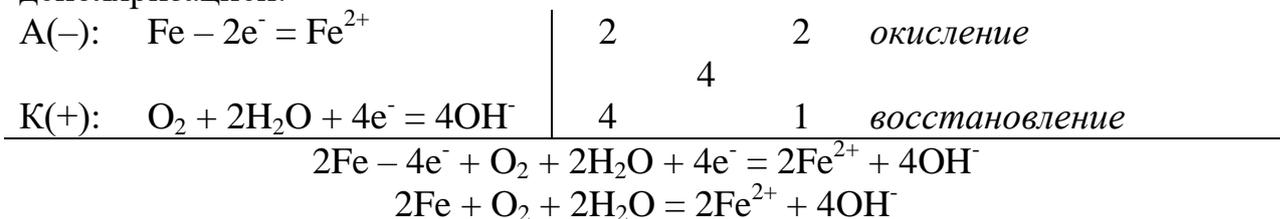
восстановление.

Следовательно при коррозии гальванической пары железо-медь на аноде будет протекать реакция окисления железа, а характер катодной реакции будет зависеть от вида поляризации.

В кислой среде протекает коррозия с водородной деполяризацией:



В нейтральной среде протекает коррозия с кислородной деполяризацией:



Контрольные задачи

1.1 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-олово.

1.2 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-магний.

1.3 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-бериллий.

1.4 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-марганец.

1.5 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-кадмий.

1.6 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-кобальт.

1.7 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары железо-свинец.

1.23 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары цинк-кадмий.

1.24 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары цинк-кобальт

1.25 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары цинк-медь.

1.26 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары цинк-серебро.

1.27 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары кадмий-олово.

1.28 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары кадмий-никель.

1.29 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары кадмий-медь.

1.30 Запишите уравнения анодной и катодной реакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией гальванической пары никель-медь.

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

3.1 Перечень вопросов для подготовки к экзамену

Химическая стехиометрия. Постоянная Авогадро. Количество вещества. Моль. Эквивалент вещества. Эквивалентная масса. Закон эквивалентов. Расчет эквивалентных масс кислот и оснований.

Химическая термодинамика. Термодинамическая система. Типы термодинамических систем. Параметры, уравнения и функции состояния. Изобарные, изохорные, изотермические процессы.

Внутренняя энергия системы. Работа. Первое начало термодинамики. Расчет теплового эффекта для изохорного и изобарного процессов. Энтальпия.

Стандартное состояние. Стандартная энтальпия и энергия Гиббса образования веществ. Стандартная энтропия веществ.

Термохимия. Термохимические уравнения. Закон Лавуазье-Лапласа. Закон Гесса. Теплота сгорания топлива.

Следствие из закона Гесса. Стандартная энтальпия образования вещества. Стандартная энтропия вещества. Стандартная энергия Гиббса образования вещества. Расчет изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в ходе химической реакции.

Энтропия. Второе и третье начала термодинамики. Зависимость энтропии от температуры.

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольности протекания химической реакции. Оценка влияния энтропийного и энергетического факторов на энергию Гиббса при высоких и низких температурах.

Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Средняя и истинная скорости реакции. Факторы, определяющие скорость реакции. Простые и сложные реакции. Молекулярность реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации и парциального давления реагирующих веществ. Закон действующих масс для простых и сложных реакций. Константа скорости химической реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа.

Теория активных соударений. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

Теория переходного состояния. Понятие о переходном состоянии. Координата реакции. Энергетические диаграммы для эндотермических и экзотермических реакций.

Катализ. Катализаторы. Эффективность и селективность катализаторов. Энергетические диаграммы для каталитических реакций. Гетерогенный и гомогенный катализ. Общее представление о механизме гомогенных каталитических процессов. Ферменты. Ингибиторы.

Динамический характер химического равновесия. Изменение скоростей прямой и обратной реакций в обратимых процессах. Константа равновесия реакции.

Константа равновесия реакции и факторы ее определяющие. Константа равновесия для реакции, идущей с участием газообразных веществ. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса химической реакции.

Смещение химического равновесия. Правило Ле-Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на химическое равновесие.

Растворы. Различные способы выражения состав раствора. Молярная, эквивалентная и моляльная концентрация. Массовая и молярная доли. Растворимость веществ. Насыщенные растворы. Произведение растворимости. Условие образования осадка малорастворимого соединения.

Коллигативные свойства растворов. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа. Понижение давления насыщенного пара растворителя. Закон Рауля. Эбуллиоскопия. Криоскопия. Антифризы.

Равновесия в растворах электролитов. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

Константа диссоциации. Факторы ее определяющие. Закон разбавления Оствальда.

Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Гидролиз солей. Классификация солей по их отношению к гидролизу. Примеры реакций гидролиза. Примеры гидролиза солей образованных многозарядными ионами слабых электролитов. Особенность гидролиза солей образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами.

Коллоидные растворы. Гетерогенность и дисперсность. Удельная поверхность. Дисперсная фаза и дисперсионная среда. Эмульсии. Суспензии.

Особые свойства коллоидных систем. Специфика оптических свойств. Методы получения коллоидных систем. Седиментация. Коагуляция.

Комплексные соединения. Основные положения теории Вернера. Строение комплексного соединения.

Электролитическая диссоциация комплексных соединений. Первичная и вторичная диссоциация. Константа нестойкости. Двойные соли.

Электрохимия. Строение гальванического элемента Даниеля, катодные и анодные реакции, функция солевого мостика.

Стандартный электродный потенциал. Электрохимический ряд напряжений металлов.

Уравнение Нернста. Вывод уравнения Нернста для металлического и водородного электродов.

ЭДС гальванического элемента. Связь энергии Гиббса и ЭДС. Важнейшие современные гальванические элементы.

Химические источники тока. Аккумуляторы. Принцип работы свинцового аккумулятора. Топливные элементы.

Коррозия металлов. Классификация процессов коррозии по характеру поражения поверхности и по механизму.

Типы оксидных плёнок на металлах. Пассивация.

Механизм электрохимической коррозии. Коррозия стали с водородной и кислородной деполяризацией.

Методы защиты от коррозии. Механизм действия защитных анодных и катодных металлических покрытий.

Электролиз. Электролиз расплавов солей.

Особенность электролиза водных растворов. Участие воды в реакциях окисления и восстановления.

Последовательность катодных процессов при электролизе водных растворов неорганических соединений.

Последовательность анодных процессов при электролизе водных растворов неорганических соединений. Инертные и растворимые аноды.

Законы электролиза. Выход по току. Применение электролиза.

Сопоставление процессов, протекающих в гальваническом элементе и при электролизе.

Эволюция представлений о строении атома. Современное квантово-механическое описание атома. Принцип неопределённости Гейзенберга. Понятие о волновой функции.

Атомные орбитали. Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое. Интерпретация квантовых чисел.

Строение многоэлектронных атомов. Принцип минимума энергии. Принцип Паули. Правило Хунда.

Периодические свойства. Потенциал ионизации. Радиус атома.

Химическая связь. Ковалентная (обменная и донорно-акцепторная), ионная и металлическая связь.

Строение молекулы воды. Водородная связь как причина специфических свойств воды. Сравнение воды с другими растворителями. Физические и химические свойства воды. Природные воды.

Основные понятия и численные характеристики высокомолекулярных соединений. Классификация полимеров. Основные отличия полимеров от низкомолекулярных веществ.

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1 Учебно-методическая карта учебной дисциплины для дневной формы получения высшего образования

| Номер раздела, темы | Название раздела, темы | Количество аудиторных часов | | | Количество часов самостоятельной работы | Форма контроля знаний |
|---------------------|---|-----------------------------|----------------------|----------------------|---|------------------------------------|
| | | Лекции | Практические занятия | Лабораторные занятия | | |
| 1.1.1 | Введение. Химическая стехиометрия | 2 | – | 6 | 2 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.2 | Химическая термодинамика | 8 | 2 | 2 | 8 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.3 | Химическая кинетика и химическое равновесие | 6 | 2 | 4 | 6 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.4 | Растворы | 4 | 2 | 4 | 4 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.5 | Равновесия в растворах электролитов | 4 | – | 4 | 6 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.6 | Комплексные соединения | 2 | – | 2 | 4 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.7 | Электрохимия | 10 | 2 | 8 | 10 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.8 | Строение вещества | 4 | – | – | 6 | Собеседование. |
| 1.1.9 | Химия металлов | 2 | – | – | 4 | Собеседование |
| 1.1.10 | Основы химии воды | 2 | – | – | 2 | Собеседование |
| 1.1.11 | Химия высокомолекулярных соединений | 2 | – | 2 | 2 | Письменный отчет по лабор. работам |
| 1.1.12 | Химия и современное общество | 2 | – | – | 2 | Собеседование |
| | ИТОГО | 48 | 8 | 32 | 56 | экзамен |

4.2 Учебно-методическая карта учебной дисциплины для заочной формы получения высшего образования

| Номер раздела, темы | Название раздела, темы | Количество аудиторных часов | | | Количество часов самостоятельной работы | Форма контроля знаний |
|---------------------|---|-----------------------------|----------------------|----------------------|---|-----------------------|
| | | Лекции | Практические занятия | Лабораторные занятия | | |
| 1.1.1 | Введение. Химическая стехиометрия | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.2 | Химическая термодинамика | 4 | – | 2 | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.3 | Химическая кинетика и химическое равновесие | 2 | – | 2 | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.4 | Растворы | 2 | 2 | 2 | 8 | Контрольная работа |
| 1.1.5 | Равновесия в растворах электролитов | 2 | – | – | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.6 | Комплексные соединения | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.7 | Электрохимия | 2 | – | 2 | 16 | Контрольная работа |
| 1.1.8 | Строение вещества | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.9 | Химия металлов | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.10 | Основы химии воды | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.11 | Химия высокомолекулярных соединений | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.12 | Химия и современное общество | – | – | – | 2 | Контрольная работа |
| | ИТОГО | 12 | 2 | 8 | 122 | экзамен |

**4.3 Учебно-методическая карта учебной дисциплины
для заочной формы получения высшего образования, интегрированного
со средним специальным образованием**

| Номер раздела, темы | Название раздела, темы | Количество аудиторных часов | | | Количество часов самостоятельной работы | Форма контроля знаний |
|---------------------|---|-----------------------------|----------------------|----------------------|---|-----------------------|
| | | Лекции | Практические занятия | Лабораторные занятия | | |
| 1.1.1 | Введение. Химическая стехиометрия | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.2 | Химическая термодинамика | 4 | – | 2 | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.3 | Химическая кинетика и химическое равновесие | 2 | – | 2 | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.4 | Растворы | 2 | 2 | 2 | 8 | Контрольная работа |
| 1.1.5 | Равновесия в растворах электролитов | 2 | – | – | 12 | Контрольная работа |
| 1.1.6 | Комплексные соединения | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.7 | Электрохимия | 2 | – | 2 | 16 | Контрольная работа |
| 1.1.8 | Строение вещества | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.9 | Химия металлов | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.10 | Основы химии воды | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.11 | Химия высокомолекулярных соединений | – | – | – | 10 | Контрольная работа |
| 1.1.12 | Химия и современное общество | – | – | – | 2 | Контрольная работа |
| | ИТОГО | 12 | 2 | 8 | 122 | экзамен |

4.3 Рекомендуемая литература

4.3.1 Основная литература

- 1.1. Коровин, Н.В. Общая химия : учеб. для технических направ. и спец. вузов. / Н.В. Коровин. – 10-е изд., доп. – М. : Высшая школа, 2008. – 557 с.
- 1.2. Барковский, Е.В. Общая химия : учебное пособие / Е.В. Барковский, С.В. Ткачев, Л.Г. Петрушенко. - Минск : Вышэйшая школа, 2013. – 638 с.
- 1.3. Болтromeюк, В.В. Общая химия : учебное пособие / В.В. Болтromeюк. - Минск : Вышэйшая школа, 2012. – 624 с.

4.3.2 Дополнительная литература

- 2.1. Свиридов, В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии : учеб. пособие. / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – 3-е изд., перераб. и доп. – Минск : Университетское, 1991. – 350 с.
- 2.2. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства / В.У. Новиков. – М.: Высшая школа, 1995. – 448 с.
- 2.3. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов» / П.П. Строкач, В.А. Халецкий, С.В. Басов, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2001. – 36 с.
- 2.4. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсам «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» по теме «Электрохимия. Химические источники тока» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур, П.П. Строкач; БрГТУ – Брест, 2002. – 40 с.
- 2.5. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая кинетика» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Э.А. Тур; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.
- 2.6. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Растворы. Произведение растворимости» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2003. – 34 с.
- 2.7. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Окислительно-восстановительные реакции» / В.А. Халецкий, Е.К. Антонюк; БрГТУ – Брест, 2012. – 19 с.
- 2.8. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Электролиз» / С.В. Басов, В.А. Халецкий, Е.К. Антонюк, А.Ч. Гурло; БрГТУ – Брест, 2006. – 36 с.
- 2.9. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Комплексные соединения» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2012. – 19 с.
- 2.10. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия» по теме «Химическая термодинамика» / В.А. Халецкий; БрГТУ – Брест, 2012. – 33 с.
- 2.11. Методические указания к лабораторным и практическим работам по курсу «Общая химия» по теме: «Полимерные материалы в строительстве» / В.А. Халецкий, Н.М. Голуб; БрПИ – Брест, 1998. – 41 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕЦЕНЗИЯ

на электронный учебно-методический комплекс по дисциплине
«Инженерная химия» для специальности специального высшего образования
7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений»,
(профилизации: «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и
«Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений»),
составленную В.А.Халецким и К.В.Бондарь.

Рецензируемый электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Инженерная химия» предназначен для студентов обучающихся в учреждении образования «Брестский государственный технический университет» по специальности специального высшего образования 7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений» (профилизации: «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений») дневной и заочной форм получения образования.

Химические знания необходимы будущему специалисту в области инженерных систем, так как они позволяют понимать сущность процессов, происходящих в системах теплоснабжения и вентиляции, специфику свойств конструкционных материалов материалы, механизм коррозионных процессов и многие другие практически важные вопросы.

Теоретический раздел ЭУМК представлен конспектом лекций по изучаемой дисциплине. В практическом разделе содержится описание лабораторных работ, включая технику безопасности, задачи для практических занятий. Раздел контроля знаний ЭУМК содержит примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен. Вспомогательный раздел включает учебно-методическую карту дисциплины.

Материал ЭУМК представлен на требуемом научно-методическом уровне и соответствует современному уровню развития химической науки. Содержание ЭУМК позволяет обеспечить качественное методическое сопровождение образовательного процесса и позволит организовать эффективную самостоятельную работу студентов.

С учетом изложенного, ЭУМК по дисциплине «Инженерная химия может быть **рекомендован к использованию** в образовательном процессе для подготовки студентов, обучающихся по программе специального высшего образования по специальности 7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений», (профилизации: «Теплогазоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений»).

Рецензия рассмотрена и одобрена на заседании кафедры биологических и химических технологий учреждения образования «Брестский государственный университет имени А.С.Пушкина», протокол № 20 от « 14 » мая 2025 г.

Заведующий кафедрой
биологических и химических технологий
учреждения образования «Брестский государственный
университет имени А.С.Пушкина»,
кандидат технических наук, доцент

Н.С.Ступень



Подпис *Н.С.Ступень* на и вярджав
Нач. АК БрДУ *Н.С.Ступень*

РЕЦЕНЗИЯ

на электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Инженерная химия» для специальности специального высшего образования 7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений», (профилизации: «Теплогасоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений»), составленный В.А.Халецким и К.В.Бондарь.

Изучение дисциплины «Инженерная химия» предусмотрено учебным планом для студентов учреждения образования «Брестский государственный технический университет» специальности специального высшего образования 7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений», (профилизации: «Теплогасоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений»).

Высокие темпы развития национальной экономики Республики Беларусь предъявляют строгие требования к подготовке квалифицированных кадров и, прежде всего, инженеров, хорошо ориентирующихся в математике, физике, информатике, экономике, организации производства, владеющих методами планирования научных исследований и моделирования. Особая роль в этом списке отводится химической науке, создающей новые материалы для всех отраслей промышленности и занимающей ведущие позиции в развитии материальной основы человеческой цивилизации. Знание химии необходимо для плодотворной деятельности инженера любой специальности. Представленный на рецензию ЭУМК как раз и позволяет обеспечить качественную химическую подготовку современного инженера, сформировать у него требуемые знания и навыки.

ЭУМК по дисциплине «Инженерная химия» составлен в соответствии с требованиями Положения об учебно-методическом комплексе на уровне высшего образования, утвержденного Постановлением Министерства образования Республики Беларусь № 427 от 8 ноября 2022 г. Он включает в себя теоретический, практический и вспомогательный разделы, а также раздел, посвященный контролю знаний студента. Теоретический раздел отражает современное развитие химической науки, большое внимание в нём уделено профильной ориентации курса, например, детально рассмотрены вопросы, связанные с методами защиты от коррозии конструкционных материалов, применяемых в инженерных системах. Практический раздел содержит описание работ лабораторного практикума, а также методы решения типовых задач на практических занятиях. Вспомогательный раздел состоит из списка рекомендуемой литературы, а также учебно-методической карты дисциплины.

ЭУМК в полной мере соответствует образовательному стандарту специальности ОСВО 7-07-0732-02-2023, утвержденному постановлением Министерства образования Республики Беларусь 28.08.2023 № 289. Его отличает высокий научно-методический уровень и логическая последовательность излагаемого материала, отбор которого осуществлялся с использованием дидактических принципов научности, системности, преемственности содержания химического образования. В ЭУМК реализуется система междисциплинарных связей, прежде всего с физикой, строительным материаловедением, теплообменом и др. ЭУМК содержит необходимое методическое обеспечение самостоятельной работы студента. Принципиальные замечания к тексту ЭУМК отсутствуют.

С учетом изложенного, ЭУМК по дисциплине «Инженерная химия» **целесообразно использовать** в образовательном процессе для подготовки студентов, обучающихся по программе специального высшего образования по специальности 7-07-0732-02 «Инженерные сети, оборудование зданий и сооружений», (профилизации: «Теплогасоснабжение, вентиляция и охрана воздушного бассейна» и «Интеллектуальные системы жизнеобеспечения зданий и сооружений»).

Заведующий кафедрой
высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета,
кандидат химических наук



Учреждение образования
«Брестский государственный
технический университет»

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА

№ 12 от 25.06.2025 г.

Кафедра ТГВ

Председатель – В.Г.Новосельцев

Секретарь – П.Ф.Янчилин

Присутствовали: 17 человек

ПОВЕСТКА:

8. Утверждение ЭУМК.

8. СЛУШАЛИ: Новосельцева В.Г. с информацией о подготовленных ЭУМК преподавателями кафедры на 2025/26 учебный год согласно следующему списку:

| Наименование учебной программы | Шифр | Специальность | Разработчик |
|--------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| Инженерная химия | 7-07-0732-02 | ТГВ | Халецкий В.А. |

РЕШИЛИ: ЭУМК кафедры теплогазоснабжения и вентиляции на 2025/26 учебный год рассмотреть и утвердить.

Зав. кафедрой ТГВ



В.Г.Новосельцев

Секретарь



П.Ф.Янчилин