

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
"САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АЭРОКОСМИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени академика С.П. КОРОЛЕВА"

ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ  
Утверждено Редакционно-издательским советом университета  
в качестве методических указаний к лабораторным работам

САМАРА  
Издательство СГАУ  
2007

УДК 54(075)



Инновационная образовательная программа "Развитие центра компетенции и подготовка специалистов мирового уровня в области аэрокосмических и геоинформационных технологий"

Составители: **Н.А. Расщепкина, Г. Д. Мальчиков, Г.А. Алемаскина, В. И. Костина**

Рецензент: д-р техн. наук, проф., **Г. В. Смирнов**

**Практикум по общей химии:** метод. указания к лабораторным работам/ сост. [Н. А. Расщепкина и др.]. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007.- 96с.

Практикум содержит методические указания к лабораторным работам, охватывающим основные разделы общей химии - термодинамика и кинетика химических реакций, электрохимия. Методические указания включают теоретические основы эксперимента, указания по проведению лабораторной работы и задания для самостоятельной работы. Предназначены для студентов 1-го курса всех специальностей очного и очно-заочного обучения. Подготовлены на кафедре «Химия».

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	
1.ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	
1.1. Теоретические основы эксперимента .....	
1.2. Указания по проведению лабораторной работы.....	
1.3. Задания для самостоятельной работы.....	
1.4. Стандартные энтальпии образования $\Delta H^0_{298}$ , энтропии $S^0_{298}$ некоторых веществ при 298 К (25 <sup>0</sup> С).....	
1.5. Результаты обучения.....	
2.СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	
2.1. Теоретические основы эксперимента .....	
2.2. Указания по проведению лабораторной работы.....	
2.2.1. Определение скорости реакции с помощью объемного анализа.....	
2.2.2. Определение скорости реакции с помощью фотометрии.....	
2.3. Задания для самостоятельной работы.....	
2.4. Результаты обучения.....	
3.ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	
3.1. Теоретические основы эксперимента .....	
3.2. Указания по проведению лабораторных работ.....	
3.2.1. Работа 1. Равновесные потенциалы .....	
3.2.2. Работа 2. Термодинамика гальванического элемента.....	
3.2.3. Работа 3. Изучение устройства гальванического элемента.....	
3.2.4. Работа 4. Окислительно-восстановительные реакции.....	
3.3. Задания для самостоятельной работы.....	
3.4. Стандартные окислительно–восстановительные потенциалы систем.....	
3.5. Результаты обучения.....	
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Общая химия изучает наиболее общие законы и концепции химии, включая термодинамику и кинетику химических реакций, учение о растворах, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, теорию химической связи и др.

Практикум содержит лабораторные работы по основным разделам общей химии: тепловые эффекты химических реакций, скорость химических реакций, электрохимию. Особое внимание обращено на электрохимию, практическое значение которой в настоящее время возросло из-за необходимости создания химических источников тока с высоким коэффициентом полезного действия, совершенствования электрохимических методов анализа. В настоящем практикуме на примере потенциометрии показаны такие преимущества этих методов, как быстрота, возможность проведения анализа в небольшом объеме раствора, возможность автоматизации, которые делают этот метод анализа особенно привлекательным при осуществлении контроля технологических процессов.

Лабораторные работы по ряду причин не могут отрабатываться в последовательности курса, соответствующей изложению материала на лекциях. Однако работа в химической лаборатории только тогда имеет смысл и повышает квалификацию студента, когда она выполняется сознательно с пониманием теоретического смысла экспериментов. Поэтому в практикуме описаниям конкретных работ предшествуют краткие теоретические вводные пояснения, решения типовых задач. Если эксперимент относится к материалу, не изложенному в курсе лекций, то теоретическое введение позволяет понять смысл работы, ее назначение и выполнить домашнее задание. С другой стороны, работа в лаборатории углубляет понимание лекционного материала, так как дает возможность познакомиться с тем, как на свойствах и поведении реальных веществ проявляются теоретические положения общей химии.

В практикум включены лабораторные работы, которые требуют количественных измерений, их обработки и получения количественных зависимостей. Лабораторные задания составлены вариативно и рассчитаны на различный уровень подготовки студентов. Выбор конкретных заданий для выполнения студентами проводится преподавателем. Выполняя лабораторные работы, студенты овладевают методами и приемами химического исследования, знакомятся с устройством оборудования, программным обеспечением. В оборудовании отражен опыт и талант конструкторов и исследователей. Очень полезно, знакомясь с оборудованием, подумать о возможности его дальнейшего улучшения. Уменьше конструировать приборы, совершенствовать методы исследования приходит не сразу. Его полезно воспитывать и развивать – сначала на схемах, а затем, после тщательного обсуждения, и на опыте. Лабораторные работы могут выполняться небольшими группами студентов (2-5 человек). Групповое выполнение лабораторных заданий, представленных в практикуме, позволяет студентам овладеть общими приемами современной научной деятельности, т. е. групповому планированию эксперимента, его проведению и обсуждению результатов с получением требующихся закономерностей и выводов.

Для лучшего понимания и закрепления материала курса работа в химической лаборатории должна сопровождаться решением задач. Поэтому в каждом разделе практикума присутствуют задания разного уровня сложности для самостоятельной работы. Это дает возможность преподавателю распределить среди студентов задания, учитывая их теоретическую подготовку, способность к творческому мышлению и самостоятельной работе.

Внимательная и полноценная работа в химической лаборатории помогает накопить опыт, который в дальнейшей самостоятельной деятельности инженера дает ему возможность решать новые задачи, выдвигаемые жизнью.

## **1. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

При изучении химических реакций на первое место при современном состоянии науки и технологии выступают вопросы принципиальной возможности прохождения процессов. Для решения этих вопросов изучают энергетику систем.

## 1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Системой называется совокупность находящихся во взаимодействии веществ или частиц, мысленно или фактически обособленная от окружающей среды. Энергетическое состояние системы при прохождении в ней химической реакции изменяется.

Состояние и свойства системы можно характеризовать термодинамическими параметрами (температура  $T$ , давление  $P$ , объём  $V$ , масса  $m$  и др.) и характеристическими функциями: внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H=U+PV$ , энтропия  $S$  и энергия Гиббса  $G$ . Значения характеристических функций определяются состоянием системы и не зависят от способа (пути) достижения данного состояния системы. Для вычисления значений характеристических функций необходимо знать:

1. Изменение энтальпии  $\Delta H$  (или можно просто - энтальпия процесса) численно равно тепловому эффекту процесса, т.е. количеству теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании данного процесса в изобарно-изотермических условиях ( $P=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ).

2. Экзотермический процесс сопровождается выделением теплоты, при этом  $\Delta H < 0$ , эндотермический процесс сопровождается поглощением теплоты, при этом  $\Delta H > 0$ .

3. Энтальпией образования химического соединения называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моля этого соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

4. В справочных таблицах ([табл.1.2](#)) приводятся стандартные энтальпии образования веществ, т.е. энтальпии образования веществ для стандартных условий - температуры  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) и давления 1 атм. Их обозначают  $\Delta H_{298,A}^0$  (для любого вещества  $A$ ) и измеряют в кДж/моль. Температуру в индексе обычно опускают и указывают её только для тех случаев, когда она отличается от  $298\text{K}$  ( $\Delta H_A^0$ ).

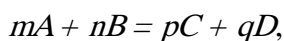
5. Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатное состояние и модификации устойчивы при стандартных условиях.

6. Закон Гесса: энтальпия химической реакции не зависит от пути её протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции. Энтальпия химической реакции для стандартных условий обозначается  $\Delta H^0$  (стандартная энтальпия химической реакции) и измеряется в кДж. В термохимическом уравнении обязательно должно быть указано состояние вещества ("т" - твёрдое, "к" - кристаллическое, "ж" - жидкость, "ам" - аморфное, "р-р" - растворённое), ибо тепловой эффект реакции от него зависит. Пример термохимического уравнения:  $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$   $\Delta H^0 = -572$  кДж.

7. Стандартная энтальпия химической реакции  $\Delta H^0$  равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0.$$

Если реакция протекает по уравнению



(1.1)

$$\Delta H^0 = p\Delta H_C^0 + q\Delta H_D^0 - m\Delta H_A^0 - n\Delta H_B^0 \quad (1.2)$$

8. Энтропия  $S$  измеряется в Дж/К и является мерой беспорядочности или хаотичности системы. Чем более хаотична система, тем больше её энтропия.

$$S_{газа} > S_{жидкост} > S_{крист. аллов} \quad (1.3)$$

Стандартные значения энтропии простых и сложных веществ (выражены в Дж/моль К) приведены в термодинамических таблицах  $S^0_{298}$  (см. табл. 1.2).

9. Стандартное изменение энтропии для химической реакции  $\Delta S^0$  можно определить по формуле

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{прод}} - \sum S^0_{\text{исх}} \quad (1.4)$$

тогда для реакции (1.1):

$$\Delta S^0 = pS_C^0 + qS_D^0 - mS_A^0 - nS_B^0 \quad (1.5)$$

10. Мерой возможности самопроизвольного протекания реакции при температуре  $T$  является стандартное изменение энергии Гиббса при протекании реакции  $\Delta G_T^0$ , которая измеряется в кДж.

Если  $\Delta G_T^0 < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Если  $\Delta G_T^0 > 0$  то самопроизвольное протекание реакции при этих условиях невозможно.

$\Delta G_T^0 = 0$  - это состояние равновесия.

11. Стандартное изменение энергии Гиббса при протекании реакции (или просто энергию Гиббса реакции) можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (1.6)$$

В приближённых расчётах зависимостью  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры можно пренебречь,

т.е. считать, что  $\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_T^0 \approx \Delta S_{298}^0$ .

12. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции при заданной температуре связано с константой равновесия  $K_T$  этой реакции при той же температуре уравнением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_T \quad (1.7)$$

Чем больше константа равновесия  $K_T$ , тем более полно протекает реакция при температуре  $T$  (выход продуктов реакции больше). Уравнение (1.6) с учётом (1.7) принимает вид

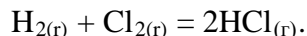
$$-RT \ln K_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.8)$$

13. Примеры расчетов  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G_T^0$ ,  $K_T$  приведены ниже.

**Пример 1.** В смеси, состоящей из 22,4 л водорода и 1,12 л хлора, прошла реакция. Вычислите тепловой эффект энтальпии этой реакции для стандартных условий.

*Решение.*

Реакция между водородом и хлором идёт по уравнению



Считаем, что объёмы газов измерены при нормальных условиях и, следовательно, 1 моль газа занимает объём 22,4 л. Из условия задачи следует, что исходная смесь состояла из 1 моля (22,4 л) водорода и 0,05 молей хлора (1,12/22,4). Из уравнения реакции следует, что 1 моль водорода реагирует с 1 молем хлора. Следовательно, хлор взят в недостатке. С 0,05 молями хлора прореагируют 0,05 молей водорода и образуется 0,1 моль хлороводорода в

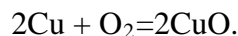
соответствии с уравнением реакции. В таблице 1.2 находим  $\Delta H_{\text{HCl}_{(\text{r})}}^0 = -92,3$  кДж/моль. Можно записать

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль HCl} - (-92,3) \text{ кДж} \\ 0,1 \text{ моль} \quad - \quad \Delta H^0 \\ \text{Ответ:} \quad \Delta H^0 = -9,23 \text{ кДж.} \end{array}$$

**Пример 2.** При взаимодействии 6,35 г меди с кислородом выделяется 16,5 кДж/моль теплоты. Рассчитайте из этих данных стандартную энтальпию образования оксида меди (II).

*Решение.*

Напишем уравнение реакции



Найдём количество молей меди  $\nu$ , вступивших в реакцию:

$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ г/моль}; \quad \nu = m/M = 6,35/63,5 = 0,1 \text{ моль}.$$

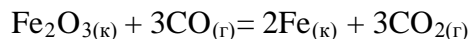
Из уравнения реакции следует, что из 0,1 моля Cu получается 0,1 моль CuO.

Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 0,1 \text{ моль CuO} - (-16,5) \text{ кДж} \\ 1 \text{ моль CuO} - \quad \Delta H_{\text{CuO}}^0. \end{array}$$

$$\text{Откуда} \quad \Delta H_{\text{CuO}}^0 = -165 \text{ кДж/моль}.$$

**Пример 3.** Вычислите тепловой эффект реакции



для стандартных условий. Эндо- или экзотермической является эта реакция?

*Решение.*

Согласно соотношению (1.2) напишем формулу для расчёта энтальпии этой реакции и подставим взятые в [табл.1.2](#) значения стандартных энтальпий образования веществ:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2\Delta H_{\text{Fe}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta H_{\text{CO}}^0 = \\ &= 2 \cdot 0 - 3 \cdot (-393,5) - (-821,3) - 3 \cdot (-110,5) = -27,71 \end{aligned}$$

Таким образом, выделяется 27,71 кДж тепла. Реакция является экзотермической.

**Пример 4.** Возможно ли протекание реакции





при 25 и 1500 °С? Найдите приближенное значение температуры, при которой  $\Delta G^0_T = 0$ . Зависимостями  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры пренебречь. Рассчитайте константу равновесия реакции для трех указанных температур.

*Решение.*

$\Delta G^0_T$  реакции можно определить по формуле (1.6):

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$$

Для температуры 25 °С = 298 К имеем

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298\Delta S^0_{298}$$

Вычислим  $\Delta S^0_{298}, \Delta H^0_{298}$  по формулам (1.2) и (1.5), используя данные [табл.1.2](#):

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{298} &= \Delta H^0_{\text{CaO}} + \Delta H^0_{\text{CO}_2} - \Delta H^0_{\text{CaCO}_3} = \\ &= -635,1 + (-393,5) - (-1206,8) = 176,2 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{298} &= S^0_{\text{CaO}} + S^0_{\text{CO}_2} - S^0_{\text{CaCO}_3} = \\ &= 38,1 + 213,7 - 91,7 = 160,1 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Далее  $\Delta G^0_{298} = 178,2 - 298 \cdot 0,1601 = 130,5 \text{ кДж} > 0$ . Значит, при 25 °С протекание реакции невозможно.

Для температуры 1500 °С = 1773 К имеем

$$\Delta G^0_{1773} = \Delta H^0_{1773} - 1773\Delta S^0_{1773}$$

По условию задачи можно считать, что  $\Delta H^0_{1773} \approx \Delta H^0_{298}$  и  $\Delta S^0_{1773} \approx \Delta S^0_{298}$ .

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \Delta G^0_{1773} &= \Delta H^0_{298} - 1773\Delta S^0_{298} = \\ &= 178,2 - 1773 \cdot 0,1601 = -105,66 \text{ кДж} < 0. \end{aligned}$$

Значит, при 1500 °С протекание реакции возможно.

Температуру, при которой  $\Delta G^0_T = 0$ , находим по формуле (1.6):

$$0 = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T; T = \frac{\Delta H^0_T}{\Delta S^0_T} = \frac{\Delta H^0_{298}}{\Delta S^0_{298}} = \frac{178,2 \text{ кДж}}{0,1601 \text{ кДж/К}} = 1113 \text{ К} = 840^\circ\text{С}.$$

Константу равновесия реакции для этих трех температур найдем на основании формулы (1.7):

$$\begin{aligned} \ln K_T &= \frac{-\Delta G^0_T}{RT}, \\ \ln K_{298} &= \frac{-\Delta G^0_{298}}{R \cdot 298} = -\frac{130500}{8,314 \cdot 298} = -52,7, \\ K_{298} &= e^{-52,7} = 1,3 \cdot 10^{-23}, \\ \ln K_{1113} &= \frac{-\Delta G^0_{1113}}{R \cdot 1113} = 0; K_{1113} = e^0 = 1, \end{aligned}$$

$$\ln K_{1773} = \frac{-\Delta G^0_{1773}}{R \cdot 298} = -\frac{-105660}{8,314 \cdot 1773} = 7,17$$
$$K_{1773} = e^{7,17} = 1,3 \cdot 10^3$$

Таким образом, чем меньше значение  $\Delta G^0_T$ , тем более полно протекает реакция и тем больше константа равновесия.

## 1.2. УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Цель работы: определение теплового эффекта химической реакции.

Для экспериментального определения теплового эффекта реакции нужно провести реакцию с известным количеством вещества и измерить, сколько при этом выделится теплоты. Для измерения теплоты реакцию нужно провести в среде с известной массой и с известной теплоёмкостью в условиях, которые позволяют измерить разность температуры среды до и после реакции.

Тепловой эффект  $\Delta H$  можно рассчитать по формуле

$$\Delta H = \frac{\Delta t c m}{\nu}$$

(1.9)

где  $\Delta t$  - разность температур раствора до и после реакции, К;

$c$  - теплоемкость раствора, Дж/г К;

$m$  - масса раствора, г;

$x$  - количество вещества, вступившего в реакцию, моль;

### Оборудование

Компьютер с измерительным блоком ([рис.1.1](#)). Датчик температуры 100<sup>0</sup>С ([рис.1.2](#)). Химические стаканы, магнитная мешалка, мерные цилиндры, штатив химический.

#### *Назначение и уст ройст во измерит ельного блока*

Измерительный блок ([рис.1.1](#)) предназначен для оцифровки сигналов с датчиков и передачи их в компьютер, а также для питания датчиков и управления ими. Блок имеет кабель питания 1, разъем для подсоединения к компьютеру через кабель 2, два рабочих разъема для подключения датчиков 3 и 4, управляющий разъем 5. На каждый рабочий разъем можно подключить один датчик.

#### *Назначение и уст ройст во дат чика т емперат уры*

Датчик температуры ([рис.1.2](#)) предназначен для измерения температуры в диапазоне от 0 до 100<sup>0</sup>С. Он представляет собой терморезистор 2, впаянный в кончик стеклянной трубки 1. Сопротивление терморезистора (а значит, падение напряжения на нем) зависит от температуры. Программа пересчитывает падение напряжения в температуру по заданной градуировочной зависимости.

#### *Характ ерист ика дат чика*

Датчик чувствует изменение температуры в 0,1<sup>0</sup>С.

#### *Меры предост орож ност и*

Терморезистор находится на самом кончике датчика. Он отделен от раствора очень тонким слоем стекла. Небольшая масса стекла прогревается быстро, поэтому датчик способен регистрировать весьма быстрые изменения температуры. Однако трубка, из которой сделан датчик, хрупкая, поэтому следует предохранять ее (особенно кончик) от ударов и боковых нагрузок.

### Подготовка к работе

Подключите датчик температуры к разъёму 3 ([рис.1.1](#)) измерительного блока. Откройте программу «L-химия-практикум», подведите курсор мыши на экранную кнопку “выбор работы” и щёлкните левой кнопкой мыши. Подведите курсор мыши на “+” слева от

названия: “Датчики: Температура 0-100<sup>0</sup>C (длинный датчик): ручной ввод абсциссы”. Щёлкните левой кнопкой мыши и войдите в окно измерения.

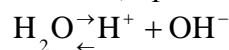
### Ход работы

В соответствие с заданием, предложенным преподавателем, из [табл.1.1](#), отмерьте цилиндром как можно более точно и аккуратно раствор кислоты и налейте его в стакан. Поставьте стакан на магнитную мешалку и погрузите в него датчик температуры так, чтобы он не касался дна стакана. Налейте в мерный стаканчик раствор щелочи (гидроксида калия или натрия). Раствор поставьте рядом с установкой на несколько минут, чтобы температура раствора сравнялась с комнатной. Включите мешалку. Нажмите (щёлкните левой кнопкой мыши) на экранную кнопку “Пуск” и запустите процесс измерения. Когда показания датчика температуры установятся, запишите результаты в таблицу, в которой два столбца: первый - номер измерения (1- до смешивания реактивов, 2-после), второй - температура при этом. В первый столбец запишите значение абсциссы “1”, во второй - значение температуры. Затем нажмите экранную кнопку “Выбор” и введите в компьютер значение температуры. В выпавшем при этом окне укажите значение абсциссы “1”. В стакан с кислотой влейте раствор основания. Как только температура перестанет расти, запишите результаты в таблицу, указав значение абсциссы “2”, и введите её в компьютер, указав значение абсциссы “2”. Остановите измерение нажатием экранной кнопки “стоп” и сохраните результаты нажатием экранной кнопки “Архив”. По указанию преподавателя повторите эксперимент, воспользовавшись другими концентрациями растворов тех же веществ.

### Отчёт

При оформлении отчёта напишите цель работы и уравнение изучаемой реакции, а также:

- 1) приведите начальную и конечную температуру и рассчитайте изменение температуры ( $\Delta t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ );
- 2) вычислите тепловой эффект реакции для количеств веществ, использованных в опыте, по формуле  $\Delta H = \Delta t c m$ , где  $m$  - масса раствора, г;  $c$  - удельная теплоёмкость раствора, Дж/г. Считайте, что в эксперименте нагревается только раствор, плотность которого приблизительно равна 1г/мл. Теплоёмкость раствора можно приближенно считать равной теплоёмкости воды ( $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$ ).
- 3) пересчитайте величину теплового эффекта реакции на 1 моль того вещества (кислоты или щелочи), которое было взято в недостатке;
- 4) вычислите усреднённый тепловой эффект вашей реакции с доверительным интервалом на основании данных, полученных другими студентами на занятии и запишите термохимическое уравнение исследованной реакции;
- 5) сравните результаты, полученные на занятии студентами вашей группы, и сформулируйте вывод;
- 6) сделайте вывод о влиянии концентрации на величину теплового эффекта и объясните причину этого явления, если вы его обнаружите;
- 7) рассчитайте тепловой эффект процесса диссоциации воды



по формуле (1.8):

$$-RT \ln K_T = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}, \text{ если}$$

$$K_{283} = 0,29 \cdot 10^{-14} \quad \text{и} \quad K_{303} = 1,47 \cdot 10^{-14} .$$

Сравните значения энтальпии диссоциации и реакции нейтрализации.  
Сформулируйте вывод.

### 1.3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

(Справочные данные для решения задач приведены в [таблице 1.2](#))

1. Вычислите количество теплоты, выделяемое при окислении 16 г серы, если стандартная энтальпия образования оксида серы (IV) равна  $-297$  кДж/моль.
2. Вычислите количество теплоты, выделяемой при окислении 6 г графита, если стандартная энтальпия образования оксида углерода (IV) равна  $-393,5$  кДж/моль.
3. Вычислите количество теплоты, выделяемой при окислении 2,7 г алюминия?
4. Вычислите количество теплоты, выделяемой при окислении 5,2 хрома, если стандартная энтальпия образования оксида хрома (III) равна  $-1141,0$  кДж/моль.
5. Вычислите количество теплоты, выделяемой при окислении 2,4 г магния.
6. При соединении 2,4 г титана с хлором выделилось 37,9 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования хлорида титана (IV).
7. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования сульфида железа (II).
8. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) графитом с образованием оксида углерода (II) поглощается 8,24 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида меди (II).
9. При соединении 1,2 г магния с хлором выделилось 3,25 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования хлорида магния.
10. При образовании 19,2 г йодоводорода поглощается 4,0 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования йодоводорода.
11. Сколько тепла выделится при сгорании 10 г водорода?
12. При окислении 12,4 г фосфора выделилось 306 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида фосфора (V).
13. Сколько тепла выделится при окислении 5,6 г кальция?
14. При соединении 131 г цинка с хлором выделилось 832 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования хлорида цинка.
15. При восстановлении 7,5 г оксида никеля (II) графитом с образованием оксида углерода (II) поглощается 12,92 кДж тепла. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида никеля (II).
16. Сколько тепла выделится при окислении 96 г титана, если стандартная энтальпия образования оксида титана (IV) равна  $-944,8$  кДж/моль?
17. Сколько литров метана нужно сжечь, чтобы получить 1000 кДж тепла?
18. Сколько тепла выделится при окислении 11,8 г никеля?
19. Сколько тепла выделится при окислении 110 г бора, если стандартная энтальпия образования оксида бора равна  $-1270,4$  кДж/моль?
20. Вычислите тепловой эффект из [таблицы](#) предложенной преподавателем химической реакции при стандартных условиях.
21. Определите возможность протекания предложенной преподавателем реакции при стандартных условиях ([табл.](#)).

## 1.4. СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ $\Delta H^0_{298}$ , ЭНТРОПИИ $S^0_{298}$ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ 298 К (25<sup>0</sup>С)

Таблица 1.2

Стандартные энтальпии образования  $\Delta H^0_{298}$ , энтропии  $S^0_{298}$   
некоторых веществ при 298 К (25<sup>0</sup>С)

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж / моль	$S^0_{298}$ , Дж / моль · К
Al(к)	0	28,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-1675,0	50,94
C(алмаз)	1,897	2,38
C(графит)	0	5,74
CO(г)	-110,5	197,4
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	213,6
CS <sub>2</sub> (г)	115,3	237,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,75	200,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,28	219,4
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,19
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,7	126,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-227,6	160,7
Ca(к)	0	41,62
CaO(к)	-635,1	39,7
CaC <sub>2</sub> (к)	-62,7	70,3
Ca(OH) <sub>2</sub> (к)	-986,2	83,4
CaSiO <sub>3</sub> (к)	-1579,0	87,45
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-4125,0	240,9
CaCO <sub>3</sub> (к)	-1206,0	92,9
Cl <sub>2</sub> (г)	0	223,0
HCl (г)	-92,3	186,7
Cr (к)	0	23,76
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	1141,0	81,1
Cu (к)	0	33,3
CuO (к)	-165,3	42,64
CuCl <sub>2</sub> (к)	-205,9	113,0
Fe (к)	0	27,15
FeO (к)	-263,68	58,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-821,32	89,96
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	-1120	145,5
H <sub>2</sub> (г)	0	130,6
H <sub>2</sub> O (г)	-241,84	188,74
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,84	69,96

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)	-187,36	105,86
HI (г)	25,94	206,33
Mg (к)	0	32,55
MgO(к)	-601,24	26,94
MgCO <sub>3</sub> (к)	-1096,21	65,69
N <sub>2</sub> (к)	0	191,5
N <sub>2</sub> O (г)	81,55	220,0
NO (г)	90,37	210,62
NO <sub>2</sub> (г)	33,89	240,45
NH <sub>3</sub> (г)	-46,19	192,5
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	50,4	121,3
NH <sub>4</sub> Cl(г)	-315,39	94,56
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (г)	-365,4	151
Ni(к)	0	29,9
NiO(к)	-239,7	38,0
O <sub>2</sub> (г)	0	205,03
P(красный)	-18,41	22,8
Pb(к)	0	64,9
PbO(к)	-217,86	67,4
PbO <sub>2</sub> (к)	-276,6	76,44
S(к)	0	31,88
SO <sub>2</sub> (г)	-296,9	248,1
H <sub>2</sub> S (г)	-20,15	205,64
SiO <sub>2</sub> (к)	-859,3	42,09
W(к)	0	32,6
WO <sub>3</sub> (к)	-843,0	76,1
Zn(к)	0	41,59
ZnO(к)	-349,0	43,5
Ti(к)	0	30,6
TiCl <sub>4</sub> (г)	-758,9	353,1



## 1.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

### Студентам следует знать:

1. Определение понятий и научных терминов: теплота, работа, термодинамическая функция состояния системы; тепловой эффект химической реакции, стандартные состояния, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, внутренняя энергия, энергия образования вещества и энергия Гиббса образования вещества, стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энтропия, константа равновесия.
2. Первый, второй и третий законы термодинамики.
3. Условие самопроизвольного протекания химической реакции.
4. Условие термодинамического равновесия.

### Студент должен уметь:

1. Рассчитать тепловой эффект, энтропию, энергию Гиббса, константу равновесия химической реакции для стандартных условий.
2. Рассчитать количество теплоты, которая выделяется или поглощается в реакции, по известной массе (объему) одного из реагентов.
3. Определить возможность или невозможность протекания химической реакции и температуру, при которой устанавливается равновесие.
4. Оценить выход продуктов реакции исходя из термодинамических функций при изменении температуры.
5. Измерить изменение температуры в ходе химической реакции.
6. Рассчитать тепловой эффект, константу равновесия химической реакции для стандартных условий по экспериментальным данным.

**Студент должен овладеть** методикой определения теплового эффекта реакции.

## **2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Чтобы управлять ходом химического процесса, получать необходимые продукты с достаточно высоким выходом, достичь максимальной производительности и экономической эффективности технологического процесса, необходимо знание механизмов химических реакций и законов, определяющих их скорости.

Учение о скоростях химических реакций, о влиянии на скорость различных факторов и о механизме реакций называется химической кинетикой. Основной величиной в химической кинетике является скорость химической реакции.

## 2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Скоростью химической реакции ( $v$ ) называют изменение количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. Для гомогенных реакций реакционным пространством является объем. Следовательно, скорость химической реакции для них равна изменению концентрации (обычно молярной  $\Delta C$ ) одного из исходных веществ или одного из продуктов реакции в единицу времени ( $\Delta \tau$ ).

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad \text{моль/(л с)} \quad \text{или} \quad \text{моль/(л мин)} \quad (2.1)$$

Это средняя скорость, которая устанавливается лишь для определенного промежутка времени. Знак плюс берется для вычисления скорости по накоплению продукта реакции, знак минус - по убыли исходных веществ, чтобы скорость всегда была положительной величиной. Концентрации всех веществ данной реакции изменяются в эквивалентных количествах. Измеренные по разным веществам скорости пропорциональны друг другу.

**Пример 1.** В сосуд объемом 10 л поместили по 2 моля газов CO и CO<sub>2</sub>. Через 4 секунды образовался газ CO<sub>2</sub> в количестве 0,8 моля. Определить среднюю скорость реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  по веществу O<sub>2</sub>.

*Решение.*

$v = -\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ , т.е. определяется по убыли концентрации O<sub>2</sub> за время 4с. Через 4с израсходуется O<sub>2</sub> в 2 раза меньше, чем образовалось CO<sub>2</sub> (пропорционально коэффициентам в уравнении реакций).

Следовательно, убыль O<sub>2</sub> составит 0,4 моль в объеме 10 л, т.е.  $\Delta C = -0,4$  моль/л и  $v = \frac{0,4}{4} = 0,1$  л/моль с;

Чем меньше  $\Delta \tau$ , тем ближе величина скорости к ее значению в данный момент, т.е. к истинной скорости или мгновенной скорости ( $v_{\text{мгн}}$ ), которая определяется как первая производная от концентрации во времени:

$$v_{\text{мгн}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (2.2)$$

Реакции бывают простые (одностадийные) и сложные (многостадийные), то есть состоящие из нескольких простых стадий. Уравнение сложной реакции характеризует лишь итоговое соотношение между числом и видом молекул исходных веществ и конечных продуктов.

Химические реакции подвергают кинетической классификации по признаку молекулярности и по порядку реакции.

Молекулярность реакции определяется минимальным числом молекул, одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Это число равно сумме стехиометрических коэффициентов перед молекулами веществ в левой части уравнения реакции.

Реакции бывают:

– мономолекулярные, в которых происходит разложение одного вида молекул. В общем виде они могут быть представлены уравнением

$A \rightarrow$  продукты реакции, например:  
 $J_2 \rightarrow 2J$ ,  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$ ,  $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ ;  
 – бимолекулярные, в которых взаимодействуют две однородные или различные молекулы

$2A \rightarrow$  продукты реакции  
или

$A+B \rightarrow$  продукты реакции, например:  
 $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$ ,  $H_2+J_2 \rightarrow 2HJ$ ;

– тримолекулярные

$A+B+C \rightarrow$  продукты реакции

$2A+B \rightarrow$  продукты реакции

$A+2B \rightarrow$  продукты реакции, например:

$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$ ,  $2NO+H_2 \rightarrow N_2O+H_2O$ .

Тримолекулярные реакции редки. Четырехмолекулярные реакции неизвестны. Обычно такие реакции протекают через ряд стадий. Скорости у этих стадий разные. Общая скорость химической реакции определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

Молекулярность реакций зависит от механизма реакции.

Механизм химической реакции - последовательность протекания простейших (элементарных) стадий образования короткоживущих промежуточных частиц (интермедиатов) реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции - концентрации реагирующих веществ, температуры, давления (для газовых систем), присутствия катализатора, облучения светом и т.д.

Зависимость скорости от концентрации исходных веществ выражается законом действующих масс (ЗДМ):

$$v = - \frac{dC}{\Delta \tau} = k C_A^m C_B^n \quad (2.3)$$

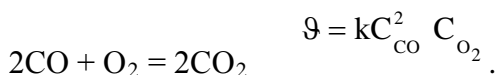
Уравнение (2.3) - кинетическое уравнение реакции:  $mA+nB = C$ .

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, называемых порядком реакции по этим веществам. Коэффициент пропорциональности  $k$  называется константой скорости химической реакции. Порядок реакции по веществам устанавливается опытным путем. Общий порядок реакции определяется по виду кинетического уравнения реакции. Он равен сумме показателей степеней в этом уравнении.

Так, реакция  $A+2B = AB_2$  является реакцией третьего порядка ( $m_A+n_B = 1+2 = 3$ ).

Химические реакции бывают нулевого (скорость постоянна во времени,  $v = \text{const}$ ), первого, второго и третьего порядков.

Если уравнение реакции отображает истинный механизм реакции, то порядок реакции совпадает с ее молекулярностью, и для них ЗДМ формулируется следующим образом: Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих коэффициентам уравнения данной реакции. Например,



Общий порядок сложных реакций, как и их скорость, определяется самой медленной (лимитирующей) стадией.

Реакция  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) = 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$  протекает в две стадии:

1.  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ ,
2.  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_3(\text{г}) = 4\text{NO}_2(\text{г})$ .

Первая стадия протекает более медленно и является реакцией первого порядка, поэтому основная реакция (разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$ ) является тоже реакцией первого порядка, хотя относится к бимолекулярной реакции.

**Пример 2.** Константа скорости реакции второго порядка  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$  равна  $0,6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Исходные концентрации  $C_{\text{H}_2} = 0,5 \text{ моль/л}$  и  $C_{\text{Cl}_2} = 0,4 \text{ моль/л}$ . Определите начальную скорость ( $\vartheta_1$ ) и скорость через некоторое время ( $\vartheta_2$ ), когда концентрация хлороводорода будет равна  $0,2 \text{ моль/л}$  ( $C_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ моль/л}$ ).

*Решение.*

Скорость данной реакции подчиняется кинетическому уравнению  $\vartheta_1 = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Cl}_2}$ , поэтому

начальная скорость  $\vartheta_1 = 0,6 \cdot 0,5 \cdot 0,4 = 0,12 \text{ моль/л}$ . Когда образуется  $0,2 \text{ моль/л HCl}$ ,

концентрации  $C_{\text{H}_2}$  и  $C_{\text{Cl}_2}$  уменьшатся на  $0,1 \text{ моль/л}$  каждая (пропорционально коэффициентам уравнения реакции) и будут равны

$$C_{\text{H}_2} = 0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ моль/л}.$$

А скорость станет равной  $\vartheta_2 = 0,6 \cdot 0,4 \cdot 0,3 = 0,072 \text{ моль/л}$ .

Зависимость скорости химической реакции от температуры приблизительно определяется правилом Вант-Гоффа. При изменении температуры на каждые  $10^0$  скорость изменяется в  $\gamma$  раз.

$$\frac{V_{T1}}{V_{T2}} = \gamma^{\frac{T2-T1}{10}}, \quad (2.4)$$

где  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости данной реакции. Для многих реакций он лежит в пределах от 2 до 4.

**Пример 3.** Как изменится скорость химической реакции третьего порядка  $A(\text{г}) + 2B(\text{г}) = AB_2(\text{г})$  при увеличении давления в системе в 4 раза и одновременном понижении температуры с  $398\text{K}$  до  $298\text{K}$ ? Температурный коэффициент скорости равен 2.

*Решение.*

Определим, как изменится скорость реакции при уменьшении температуры. По правилу Вант-Гоффа:

$$\frac{V_{T1}}{V_{T2}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} \quad ; \quad \frac{V_{T1}}{V_{T2}} = 2^{\frac{398 - 348}{10}} = 2^5 = 32$$

Скорость уменьшится в 32 раза.

Определим, как изменится скорость реакции при увеличении давления в системе в 4 раза. Увеличение давления в системе происходит при сжатии, т.е. при уменьшении объема системы, что приводит к увеличению концентрации реагирующих веществ. Зависимость скорости от концентрации описывается кинетическим уравнением реакции, т.е. ЗДМ:

$$v_1 = k C_A C_B^2 \text{ - это скорость реакции до увеличения давления,}$$

$$v_2 = k 4C_A (4C_B)^2 = 64k C_A C_B^2,$$

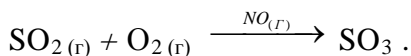
$$\frac{v_2}{v_1}$$

$$= 64, \text{ т.е. скорость увеличится в 64 раза.}$$

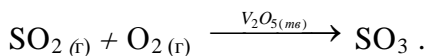
Общий эффект изменения скорости  $64:32=2$ . Скорость увеличится в 2 раза.

Применение катализаторов является одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций. Катализаторы - вещества, участвующие в промежуточных стадиях более быстрых, чем основная реакция, идущая без катализатора. После промежуточного цикла состав и количество катализаторов остаются неизменными. Ускорение химических реакций при помощи катализаторов называется катализом.

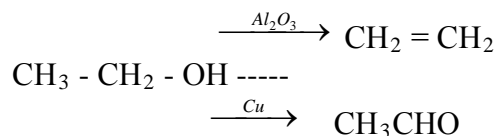
Если катализатор и реагенты находятся в одной фазе (газ или жидкость) и процесс протекает в ее объеме, то это гомогенный катализ. Например,



Если катализатор и реагенты находятся в разных фазах и процесс протекает на поверхности их раздела, то это гетерогенный катализ. Например,



Катализаторы всегда меняют механизм реакций. Действие катализаторов избирательно.



Катализаторы, ускоряющие химическую реакцию, называются положительными. Если необходимо замедлить нежелательную реакцию, в систему вводят отрицательные катализаторы или ингибиторы, которые в отличие от положительных катализаторов не сохраняют свой химический состав.

### Методы определения скорости реакции

Скорость гомогенной реакции  $v$  - изменение молярной концентрации  $C$  реагента или

продукта реакции в единицу времени  $\tau$  (2.2).

В общем случае скорость реакции меняется со временем. Чтобы получить мгновенную скорость реакции в данный момент времени, проводят касательную к графику зависимости концентрации от времени. Тангенс ее наклона и будет скоростью в данный момент времени. Вместо мгновенной скорости можно измерять среднюю скорость реакции за определенный промежуток времени  $\Delta\tau$  :

$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta\tau}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta C$  - изменение молярной концентрации реагирующего вещества (реагента) за промежуток времени  $\Delta\tau$  или

$$v = + \frac{\Delta C}{\Delta\tau}, \quad (2.6)$$

где  $\Delta C$  - изменение молярной концентрации продукта за промежуток времени  $\Delta\tau$ .

Следить за концентрацией вещества по ходу реакции можно с помощью разных методов. Для определения концентрации применяют метод титрования или методы физико-химического исследования (фотометрию, спектроскопию, потенциометрию и т. д.). Фотометрическое измерение концентрации растворов применимо для исследования скорости химических реакций в тех случаях, когда смесь реагирующих веществ окрашена иначе, чем смесь продуктов реакции.

### **Сущность объемного анализа. Общие понятия о методе титрования**

Метод титрования относится к объемному анализу. В объемном анализе основной операцией является измерение объемов двух взаимодействующих растворов, один из которых содержит анализируемое вещество, а концентрация второго заранее известна. Расчеты базируются на использовании закона эквивалентов с использованием нормальных концентраций ( $C_H$ ) и объемов ( $V$ ) реагирующих растворов. При определении неизвестной концентрации анализируемого раствора исходят из основного положения объемного анализа: объемы двух растворов, полностью реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальным концентрациям этих растворов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}} \quad (2.7)$$

Титрование заключается в постепенном прибавлении раствора известной концентрации (его называют рабочим) к точно отмеренному объему анализируемого раствора до достижения эквивалентности между веществами в растворах. Химические реакции, используемые в методе титрования, должны протекать быстро и практически до конца. Конец титрования определяется по внешнему эффекту, для чего используются индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от состава среды. Объемы растворов в объемном анализе измеряют при помощи мерной посуды (пипетки, мерные колбы, мерные цилиндры, бюретки и др.). Бюретки представляют собой стеклянные трубки с зауженным концом, к которому при помощи отрезка резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку с оттянутым концом. В качестве затвора в резиновую трубку вставляют плотно входящий стеклянный шарик. Если слегка оттянуть резиновую трубку в том месте, где помещается шарик, то образуется зазор, через который вытекает жидкость из бюретки. Бюретка градуирована, причем нулевое деление находится сверху бюретки. Перед началом титрования нужно установить уровень жидкости на нулевом делении бюретки.

### Метод фотометрии

Метод фотометрии основан на измерении интенсивности электромагнитного излучения при различных длинах волн в зависимости от свойств вещества. При прохождении лучей данной длины волны с интенсивностью  $I_0$  через слой вещества в сосуде, поглощающего их, ослабляется интенсивность первоначального потока. В результате выходящий из сосуда свет имеет меньшую интенсивность  $I$ . Согласно закону Бугера - Бера уменьшение интенсивности падающего света зависит от числа поглощающих частиц или их концентрации  $C$  в растворе, толщины слоя раствора  $l$  и мольного коэффициента поглощения  $k$ . Мольный коэффициент поглощения при постоянной температуре зависит от природы вещества и длины волны

падающего света. Соотношение  $\lg \frac{I_0}{I}$  называется оптической плотностью или экстинцией  $D$ . Оптическая плотность  $D$  по закону Бугера - Бера есть

$$D = k l C. \quad (2.8)$$

Измерение оптической плотности проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения. При этом величина  $k$  равна оптической плотности при длине волны максимального поглощения и при  $l = 1$  см,  $C = 1$  моль/л. Таким образом, при постоянной толщине слоя оптическая плотность  $D$  пропорциональна концентрации  $C$ .  
Подбор длины волны максимального поглощения, измерение интенсивности излучения проводят фотоэлектрическими колориметрами.



## 2.2. УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Цель работы: определение средней скорости химической реакции и изучение ее зависимости от концентрации реагирующих веществ и влияния катализатора.

В данной работе изучается зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ и влияния катализатора на скорость изучаемого процесса на примере реакции взаимодействия между персульфатом аммония и йодоводородной кислотой:

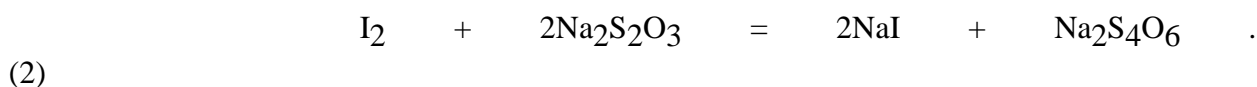


Эта реакция является окислительно-восстановительной, поэтому она протекает во времени, и за изменением ее скорости можно наблюдать. Скорость данной реакции оценивается по количеству йода, выделившегося за определенный промежуток реакции.

Количественное определение концентрации йода ведется методом титрования или фотометрически.

### 2.2.1. Определение скорости реакции с помощью объемного анализа

Количественное определение концентрации йода ведется методом титрования. В качестве рабочего раствора используется 0,01 нормальный раствор тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению:



Индикатором служит крахмал, который с образовавшимся йодом дает синее окрашивание. Титрование заканчивается при исчезновении синей окраски раствора, т.е. когда весь свободный йод прореагирует с тиосульфатом натрия. Титрование следует проводить быстро, так как в течение 10 минут реакция окисления йодоводородной кислоты не заканчивается, йод продолжает выделяться и во время титрования и после его окончания, на что указывает повторное окрашивание раствора в синий цвет через некоторое время. Поэтому чем меньше времени прошло до возвращения окраски, тем точнее выполнено титрование.

В работе проводится три опыта. В первом опыте определяется скорость реакции при заданных концентрациях реагирующих веществ. Во втором опыте концентрация персульфата аммония уменьшается в 2 раза, а концентрация йодоводородной кислоты остается неизменной. Сравнение скоростей в опытах 1 и 2 позволяет сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от концентрации. В третьем опыте концентрация реагирующих веществ не изменяется, но вводится дополнительно катализатор сульфат меди (II). Сравнение скоростей в опытах 2 и 3 дает возможность сделать вывод о влиянии катализатора на скорость химической реакции.

Для определения скорости необходимо знать:

$V_{\text{I}_2}$  – объем раствора йода, мл;

$C_{\text{H.Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – нормальную концентрацию раствора тиосульфата натрия, моль/л;

$\tau$  – время, в течение которого выделяется йод, мин.

**Пример.** Слили 10 мл раствора персульфата аммония и 15 мл раствора йодоводородной кислоты. Через 5 минут выделившийся йод оттитровали 0,01 нормальным раствором тиосульфата натрия. Объем раствора тиосульфата натрия, *израсходованный* на титрование, оказался равен 12 мл. Определите среднюю скорость реакции.

*Решение.*

Скорость химической реакции можно измерить по изменению молярной концентрации образующегося в результате реакции вещества в единицу времени (формула 2.6), для данной реакции:

$$\vartheta = + \frac{\Delta C_{\text{I}_2}}{\Delta \tau},$$

так как начальная концентрация  $C_{\text{I}_2} = 0$ , а время отсчитывается с начала реакции, т.е.  $\tau_1 = 0$ .

Объем раствора йода  $V_{\text{I}_2}$  будет равен сумме объемов смешиваемых растворов  $V_{\text{I}_2} = 10 + 15 = 25$  мл;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 12$  мл;  $C_{\text{H.Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,01$  моль/л;  $\tau = 5$  мин;  $M_{\text{I}_2} = 254$  г/моль;

Исходя из соотношения 2.7, получаем

$$\frac{V_{I_2}}{V_{Na_2S_2O_3}} = \frac{C_{H,Na_2S_2O_3}}{C_{H,I_2}}$$

и находим нормальную концентрацию раствора йода

$$C_{H,I_2} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot C_{H,Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}} = \frac{12 \cdot 0,01}{25} = 0,048 \text{ моль/л.}$$

Эквивалентная масса йода в 2 раза меньше его молярной массы, поэтому молярная концентрация в 2 раза меньше нормальной концентрации одного и того же раствора йода

$$C_{I_2} = \frac{C_{H,I_2}}{2} = 0,0048/2 = 0,0024 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$g = \frac{C_{I_2}}{\tau} = 0,0024/5 \text{ моль/(л мин).}$$

### Ход работы

#### Опыт 1

1. Налейте с помощью мерного цилиндра 20 мл раствора HI в коническую колбу.
2. Отмерьте мерным цилиндром 30 мл раствора персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ .
3. Заметив время, быстро влейте раствор персульфата аммония из мерного цилиндра в колбу с раствором HI.
4. Содержимое колбы хорошо перемешайте и оставьте на 10 минут.
5. Подготовьте бюретку с раствором  $Na_2S_2O_3$  для титрования.
6. Точно через 10 мин добавьте в колбу несколько капель раствора крахмала и сразу же титруйте раствором  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания раствора в колбе.
7. Запишите объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование ( $V_1$ ).
8. Рассчитайте скорость  $g_1$  данной реакции (см. пример).

#### Опыт 2

1. Налейте с помощью мерного цилиндра 20 мл раствора HI в коническую колбу.
2. Отмерьте мерным цилиндром и добавьте в колбу 15 мл дистиллированной воды.
3. Отмерьте мерным цилиндром 15 мл раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$ .
4. Заметив время, быстро влейте раствор персульфата аммония из мерного цилиндра в колбу с раствором HI.
5. Содержимое колбы хорошо перемешайте и оставьте на 10 минут.
6. Подготовьте бюретку с раствором  $Na_2S_2O_3$  для титрования.
7. Точно через 10 мин добавьте в колбу несколько капель раствора крахмала и сразу же титруйте раствором  $Na_2S_2O_3$  до обесцвечивания раствора в колбе.
8. Запишите объем раствора  $Na_2S_2O_3$ , пошедший на титрование ( $V_2$ ).
9. Рассчитайте скорость  $g_2$  данной реакции.

### Опыт 3

1. Налейте с помощью мерного цилиндра 20 мл раствора HI в коническую колбу.
2. Отмерьте мерным цилиндром и добавьте в колбу 15 мл раствора  $\text{CuSO}_4$ .
3. Отмерьте мерным цилиндром 15 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
4. Заметив время, быстро влейте раствор персульфата аммония из мерного цилиндра в колбу с раствором HI.
5. Содержимое колбы хорошо перемешайте и оставьте на 10 минут
6. Подготовьте бюретку с раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для титрования.
7. Точно через 10 мин добавьте в колбу несколько капель раствора крахмала и сразу же титруйте раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до обесцвечивания раствора в колбе.
8. Запишите объем раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедший на титрование ( $V_3$ ).
9. Рассчитайте скорость  $\vartheta_3$  данной реакции.

### Отчет

При оформлении отчёта напишите название лабораторной работы, ее цель и уравнения реакций 1 и 2., а также данные всех трех опытов, которые можно оформить по образцу 1 или 2.

#### Образец 1

Опыт 1                    20 мл HI  
                              30 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

-----  
 $V_{I_2} = 50 \text{ мл}$

$\phi = 10 \text{ мин}$

Результат титрования  $V_{1, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$

Скорость  $\vartheta_1 =$

Опыт 2                    20 мл HI  
                              15 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   
                              15 мл  $\text{H}_2\text{O}$

-----  
 $V_{I_2} = 50 \text{ мл}$

$\phi = 10 \text{ мин}$

Результат титрования  $V_{2, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} =$

Скорость  $\vartheta_2 =$

Опыт 3                    20 мл HI  
                              15 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   
                              15 мл  $\text{CuSO}_4$

-----

$$V_{I_2} = 50 \text{ мл}$$

$$\tau = 10 \text{ мин}$$

Результат титрования  $V_{3, Na_2S_2O_3} =$

Скорость  $\vartheta_3 =$

Образец 2

Таблица 2.1

Результаты работы

№ опыта	Объем растворов (V), мл					Время протекания реакции $\tau$ , мин	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ , V, мл	Скорость реакции, $\vartheta$ , моль/лмин
	HCl	$(NH_4)_2S_2O_8$	$H_2O$	$CuSO_4$	общий			
1	20	30	-	-	50	10		
2	20	15	15	-	50	10		
3	20	15	-	15	50	10		

Рассчитайте соотношения скоростей (до 0,1)

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \quad \text{и} \quad \frac{\vartheta_3}{\vartheta_2} =$$

и сделайте 2 вывода.

В первом выводе укажите, какие опыты сравниваете, концентрация какого вещества и как была изменена, как при этом изменилась скорость химической реакции.

Во втором выводе укажите, какие опыты сравниваете, чем они отличаются друг от друга, какое влияние на скорость реакции оказывает сульфат меди(II). Каким катализатором является сульфат меди(II) для данной реакции?

## 2.2.2. Определение скорости реакции с помощью фотометрии

### Оборудование

Компьютер с измерительным блоком ([рис.2.1](#)). Датчик оптической плотности ([рис.2.2](#)). Магнитная мешалка, мерная колба на 100 мл, мерная пипетка на 10 мл, шприцы на 3 и 10 мл.

#### *Назначение и устройство измерительного блока*

Измерительный блок ([рис.2.1](#)) предназначен для оцифровки сигналов с датчика и передачи их в компьютер, а также для питания датчика и управления им. Блок имеет кабель питания 1, разъем для подсоединения к компьютеру через кабель 2, два рабочих разъема для подключения датчиков 3 и 4, управляющий разъем 5. На каждый рабочий разъем можно подключить один датчик, в данной работе - датчик оптической плотности.

#### *Назначение и устройство датчика оптической плотности*

Датчик оптической плотности ([рис.2.2](#)) предназначен для измерения оптической плотности растворов при длине волны 525 (зеленый) нм. Датчик выполнен в корпусе 1, который надевают на кювету 2. К кювете обращен источник света 3, свет от которого проходит через кювету и попадает на чувствительный элемент (на рисунке не виден). Напряжение на чувствительном элементе прямо зависит от интенсивности попавшего на него света.

#### *Характеристики датчика*

Датчик позволяет измерить оптическую плотность  $D$  растворов с предельной точностью - не ниже  $\pm 0,005$  ед. оптической плотности. При больших значениях оптической плотности возникают искажения, связанные с невозможностью полного корректного учета фонового освещения. Поэтому чем меньше света попадает на датчик, тем точнее определяются значения оптической плотности. При полностью перекрытом источнике излучения, при котором по определению  $D = \infty$ , программа возвращает значение  $D = 4$ .

Длина волны определяется с довольно высокой точностью. Максимум спектра испускания источника света отклоняется от номинального не более, чем на 10 нм. Полуширина на полувывоте линии испускания источника света не превышает 30 нм.

На рабочий режим после включения датчик выходит не более, чем за 5 мин. При изменении оптической плотности показания выходят на новое значение не более, чем за 5 секунд.

#### *Меры предосторожности*

Следует предохранять датчик от попадания на него жидких и твердых реактивов. Любую жидкость, попавшую на датчик, следует, возможно, быстрее удалить фильтровальной бумагой.

### Подготовка к работе

1. Подключите датчик оптической плотности к разъему 3 измерительного блока (см. [рис.2.1](#)). При подключении датчика к измерительному блоку загорится источник света зеленого цвета.

В меню программы «L-Химия - практикум» подведите курсор мыши на экранную кнопку «Выбор работы» и щелкните левой кнопкой мыши. Подведите курсор мыши на «+» слева от названия: «Титрование: Один параметр: Оптическая плотность: Ручной ввод шага», щелкните левой кнопкой мыши и войдите в окно запуска эксперимента.

2. Поставьте кювету на магнитную мешалку, поместите в нее якорь и наденьте датчик оптической плотности. На кювету наденьте датчик так, чтобы торец кюветы уперся в его заднюю стенку. Кювету поместите в то место, где она будет находиться в ходе эксперимента.

Налейте в нее с помощью мерного цилиндра 100 мл 0,1М раствора KI. Запустите процесс перемешивания. Датчик выдерживают не менее пяти минут после включения, а затем его настраивают.

**Обратите внимание!** При работе датчика оптической плотности на него не должны попадать прямые солнечные лучи, а также прямой свет ярких ламп накаливания!

Оптическая плотность  $D$  по определению есть

$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (2.9)$$

где  $I_0$  - интенсивность луча света, попавшего на чувствительный элемент в отсутствие вещества, поглощающего свет;  $I$  - то же, в присутствии вещества, поглощающего свет. Измерение  $I_0$  происходит при настройке датчика. Также при настройке учитывается интенсивность побочного света, попадающего на чувствительный элемент.

### 3. Настройка датчика.

Подведите курсор мыши на “+” слева от названия: «Настройка оборудования» и щелкните левой кнопкой мыши. Программа предложит измерить уровень фоновой засветки приемника излучения.

Для этого перекройте источник света, введя через щель в задней стенке (на рисунке не показана) лист непрозрачный черной бумаги, и через 2-3 секунды нажмите экранную кнопку «Далее». В окне появляется значение напряжения на приемнике. Если оно не превышает - 8В (например, равно -8,956), следует снова нажать экранную кнопку «Далее». Если оно превышает -8В, следует проверить, нет ли посторонней засветки чувствительного элемента.

Далее программа предложит ввести значение напряжения на чувствительном элементе при полном пропускании (отсутствии поглощения) света. Снова через 2-3 секунды нажимают экранную кнопку «Далее», после чего в окне появляется значение напряжения на приемнике при полном пропускании. Если это значение лежит в диапазоне от 3 до 7В, следует нажать экранную кнопку «Далее», после чего градуировка закончена и можно переходить к измерениям. Иначе следует проверить чистоту стенок кюветы. После градуировки пересчет напряжения на чувствительном элементе в оптическую плотность программа проверит автоматически.

Если напряжение на датчике оказывается равным или меньшим, чем напряжение при полном поглощении (оптическая плотность становится бесконечной или ее расчет приводит к запрещенной операции взятия логарифма от отрицательной величины), программа возвращает значение оптической плотности, равное 4,0.

**Внимание!** Сдвигать датчик относительно кюветы после настройки нежелательно. Это связано как с неравномерностью оптических свойств стенок кюветы, так и с возможным изменением длины оптического пути, что может привести к некоторому искажению результатов. Если датчик все же был смещен, желательно проводить настройку перед началом каждого измерения. Поэтому в программе возможность измерения оптической плотности без предварительной градуировки датчика заблокирована.

4. Перейдите в окно измерений, нажав на экранную кнопку «Пуск». Нажмите на кнопку «Выбор» и в появившемся окне подтвердите предложенное значение шага, через который будет добавляться определяемое вещество ( $I_2$ ). Запустите процесс перемешивания. Далее добавьте в раствор из шприца определенный объем раствора йода ( $I_2$ ) и измерьте его оптическую плотность. Результат запишите в таблицу, в которой первый столбец - объем раствора йода, а второй - оптической плотности при этих объемах. Начните добавлять раствор йода с объема, соответствующего наименьшей цене деления шприца. Если с каждой порцией оптическая плотность увеличивается меньше, чем на 0,05, объем порции увеличьте. После добавления каждой порции нажимайте на экранную кнопку «Выбор» и подтверждайте

либо измените объем шага. Так до тех пор, пока не истратится 10 мл раствора йода, или оптическая плотность не достигнет значения 1. Остановите измерение нажатием экранной кнопки «Стоп», а затем - «Архив». Содержимое кюветы вылейте, кювету с якорем для магнитной мешалки промойте дистиллированной водой и ополосните 0,1 М раствором KI.

5. Построение градуировочного графика.

Из объема раствора следует рассчитать концентрацию определяемого вещества ( $I_2$ ) по формуле

$$C = \frac{C_0 V}{V_0 + V}, \quad (2.10)$$

где  $C$  - концентрация определяемого вещества ( $I_2$ ),  $C_0$  - она же в растворе (который добавляют в кювету),  $V_0$  - начальный объем раствора в кювете (100мл),  $V$  - объем раствора, добавленного в кювету.

Постройте график зависимости оптической плотности раствора  $I_2$  от его концентрации.

### Ход работы

1. Поставьте кювету с якорем на магнитную мешалку, наденьте на нее датчик оптической плотности. В меню программы «L-Химия - практикум» подведите курсор мыши на экранную кнопку «Выбор работы» и щелкните левой кнопкой мыши. Подведите курсор мыши на “+” слева от названия: «PMS «Кинетика 2»: определение скорости реакции по изменению оптической плотности: Один датчик» и щелкните левой кнопкой мыши. В кювету налейте с помощью мерного цилиндра 100 мл 0,1 М раствора KI, запустите процесс перемешивания.

2. Нажмите экранную кнопку «Настройка оборудования» и настройте датчик оптической плотности (см. Подготовка к работе, п. 3).

3. Перейдите в окно измерений. Шприцом отберите 5 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , быстро вылейте его в кювету, запуская одновременно процесс измерения. Когда оптическая плотность достигнет значения 0,5, процесс измерения остановите, нажав экранную кнопку «Стоп» и запишите результаты в таблицу, в которой два столбца. В первом - время, во втором - значения оптической плотности. Затем нажмите экранную кнопку «Архив». Содержимое кюветы вылейте, кювету с якорем для магнитной мешалки ополосните дистиллированной водой и протрите фильтровальной бумагой. Повторите эксперимент, взяв 2 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  вместо 5.

### Обработка результатов

Для расчета скорости необходимо построить зависимость концентрации йода от времени. Для этого в третий столбец таблицы запишите концентрацию йода, рассчитанную по градуировочному графику на основании значений оптической плотности. Постройте график зависимости концентрации йода от времени. Для расчета начальной скорости аналитически приближают к прямой первые двадцать точек. Тангенс угла наклона полученной прямой и будет скоростью реакции по йоду (следите за размерностями). Для расчета средней скорости на каком-либо отрезке (рекомендуется брать отрезки порядка 20 с), этот отрезок приближают к прямой. Тангенс угла ее наклона, опять-таки, будет скоростью реакции по йоду.

### Отчет

При оформлении отчёта напишите название лабораторной работы, ее цель и уравнения



реакций  
1 и 2.

Приведите кинетическую кривую (зависимость концентрации йода от времени, дайте таблицу, укажите отрезок времени от начала реакции (в секундах) и среднюю скорость реакции на этом отрезке. Сформулируйте вывод.

### 2.3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Константа скорости реакции  $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} = 2\text{HI}_{(\text{r})}$  при  $500^\circ\text{C}$  равна 0,16. Исходные концентрации веществ были  $C_{\text{H}_2} = 0,04$  моль/л и  $C_{\text{Cl}_2} = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда  $C_{\text{H}_2}$  стала равной 0,03 моль/л.

2. Как изменится скорость реакции при изменении температуры с  $500^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости  $\gamma=3$ ?

3. Как изменится скорость реакции  $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{COCl}_2$ , если концентрацию  $\text{CO}$  повысить с 0,2 моль/л до 0,6 моль/л, а концентрацию  $\text{Cl}_2$  уменьшить с 0,2 моль/л до 0,1 моль/л?

4. Через 30 мин после начала реакции  $4\text{PH}_3 = 6\text{H}_2 + \text{P}_4$  в сосуде объемом 5 л образовалось 6 г водорода. Определить среднюю скорость этой реакции по водороду.

5. Скорость гомогенной реакции третьего порядка  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$  подчиняется кинетическому уравнению  $\vartheta = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2}$ . Определите константу скорости, если при концентрациях оксида азота(II) 0,4 моль/л и водорода 4 моль/л скорость реакции равна  $0,128$  моль  $\text{л}^{-1}$   $\text{мин}^{-1}$ .

6. При  $500\text{K}$  скорость разложения оксида азота(IV)  $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$  в начальный момент времени равна 2 моль  $\text{л}^{-1}$   $\text{мин}^{-1}$ . Какова будет скорость этой реакции через некоторое время, когда при той же температуре образуется 0,5 моль/л кислорода? Константа скорости при  $500\text{K}$  равна  $0,5$  моль  $\text{л}^{-1}$   $\text{мин}^{-1}$ .

7. Константа скорости реакции  $A + 2B = AB_2$  равна  $2 \cdot 10^{-3}$  л/моль с. Какова скорость  $\vartheta_1$  указанной реакции в начальный момент, если концентрация вещества  $A$  равна концентрации вещества  $B$  и составляет 0,4 моль/л? Какова будет скорость  $\vartheta_2$  этой реакции через некоторое время  $\tau$ , если к этому моменту образуется 0,1 моль/л вещества  $AB_2$ ?

8. При повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции увеличивается в 2 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры на 50 и  $100^\circ\text{C}$ ?

9. В сосуде объемом 10 л смешали 3,2 г паров серы и 6,4 г кислорода. Во сколько раз скорость химической реакции второго порядка  $\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$  в исходный момент времени будет отличаться от скорости той же реакции в момент, когда прореагирует 10% паров серы?

10. В сосуд объемом 2 л поместили 72 г  $\text{N}_2\text{O}_4$  и 4 г  $\text{H}_2$ . Определите скорость реакции  $\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$  в начальный момент времени. Константа скорости реакции равна  $1,2 \cdot 10^{-4}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ .

11. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$  при увеличении давления в системе в 3 раза и одновременном понижении температуры на  $30^\circ$ . Температурный коэффициент реакции равен 2,5.

12. Чему равна константа скорости  $A_{(\text{r})} + B_{(\text{r})} = AB_{(\text{r})}$ , если при концентрациях веществ  $A$  и  $B$  равных соответственно в моль/л 0,05 и 0,01, скорость реакции равна 0,0005 моль/л с?

13. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода (II) в реакции  $2\text{CO}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{тв})}$ , чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

14. Во сколько раз изменится скорость реакции  $2A_{(\text{r})} + B_{(\text{r})} = A_2B_{(\text{r})}$ , если концентрацию вещества  $A$  увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества  $B$  уменьшить в 2 раза?

15. Две реакции протекают при  $25^{\circ}\text{C}$  с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, второй – 2,5. Найдите отношение скоростей этих реакций при  $95^{\circ}\text{C}$ .

16. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на  $30^{\circ}\text{C}$  скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

17. Скорость реакции  $\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$  при концентрациях  $C_{\text{N}_2\text{O}_2} = 2$

моль/л и

$C_{\text{H}_2} = 3$  моль/л равна  $0,24 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Затем в тех же условиях изменили концентрации веществ  $\text{N}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , причем известно, что добавили 2 моль/л  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Как изменили концентрацию  $\text{H}_2$ , если скорость стала равна  $0,32 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

18. Найдите значение константы скорости реакции  $A_{(r)} + B_{(r)} = AB_{(r)}$ , если при концентрациях веществ  $A$  и  $B$ , равных соответственно 0,05 и 0,01 моль/л, скорость реакции равна 0,0005 моль/л с.

19. В системе  $\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = \text{COCl}_{2(r)}$  концентрацию  $\text{CO}$  увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

20. Реакция между веществами  $A$  и  $B$  выражается уравнением  $A + 2B = C$ . Начальные концентрации составляют  $C_A = 0,03$  моль/л,  $C_B = 0,05$  моль/л, константа скорости равна 0,4. Найдите начальную скорость реакции  $v_1$  и скорость реакции  $v_2$  по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества  $A$  уменьшится на 0,01 моль/л.

21. Как изменится скорость реакции  $\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{HCl}_{(r)}$ , если увеличить давление в системе в 2 раза?

22. Во сколько раз изменится скорость реакции третьего порядка  $2A_{(r)} + B_{(r)} = A_2B_{(r)}$ , если концентрацию вещества  $A$  увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества  $B$  уменьшить в 2 раза?

23. Как изменится скорость прямой реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ , если при постоянной температуре увеличить давление в 3 раза?

24. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на  $30^{\circ}$  скорость возрастает в 27 раз?

25. Через 20 минут после сливания 20 мл раствора  $\text{HI}$  и 20 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  средняя скорость образования йода равнялась  $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ . На титрование выделившегося за это время йода израсходовано 10 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Определите молярную концентрацию раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

26. В некоторый момент от начала реакции второго порядка

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  концентрации веществ были равны (моль/л):

$C_{\text{CO}} = 0,5$ ;  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$ ;  $C_{\text{CO}_2} = 0,4$  и  $C_{\text{H}_2} = 0,2$ . Вычислите концентрации всех веществ в момент, когда от указанной концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  прореагировало 60%.

27. Вычислите температурный коэффициент реакции  $\gamma$ , если константа скорости ее при  $120^{\circ}\text{C}$  равна  $5,88 \cdot 10^{-4}$ , а при  $170^{\circ}\text{C}$  равна  $6,7 \cdot 10^{-2}$ .

28. Скорость реакции второго порядка  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  при концентрациях (моль/л):

$C_{\text{H}_2} = 2$  и  $C_{\text{I}_2} = 3$  равна  $0,24 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Затем в тех же условиях добавили 2 моль/л  $\text{H}_2$  и некоторое количество  $\text{I}_2$ . Скорость при этом стала равна  $0,32 \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Как изменится концентрация раствора йода?

29. Порядок реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  равен ее молекулярности. Исходные концентрации веществ  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$  соответственно равны (моль/л): 0,5 и 0,3. Константа скорости равна 0,2. В момент, когда прореагировало 50% кислорода, концентрацию  $\text{NO}$

увеличили в 2 раза. Как изменилась скорость в этот момент по сравнению с начальной скоростью?

## 2.4 РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

### Студентам следует знать:

1. Определение понятий и научных терминов: скорость химической реакции, средняя и мгновенная скорость гомогенной химической реакции; константа скорости химической реакции; кинетическое уравнение; молекулярность и порядок химической реакции; простая реакция; сложная реакция; лимитирующая стадия ;катализатор; катализ.
2. Закон действующих масс.
3. Правило Вант-Гоффа.

### Студент должен уметь:

1. Рассчитать изменение концентрации и скорости химической реакции во времени при известных константе скорости и порядке реакции.
2. Рассчитать изменение скорости химической реакции при изменении температуры, давления.
3. Предсказать зависимость скорости химической реакции от концентрации.

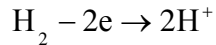
Студент должен овладеть методиками определения скорости химической реакции.

### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрической форм энергии. Химические реакции сопровождаются обычно поглощением или выделением теплоты – тепловым эффектом реакции, а не электрической энергии. В электрохимии рассматриваются реакции или протекающие за счет подведения извне электрической энергии, или же наоборот, служащие источником ее получения; такие реакции называются электрохимическими. Следовательно, электрохимические реакции с термодинамической точки зрения не идентичны химическим, и поэтому они рассматриваются отдельно. В данном разделе практикума разбирается отличие электрохимических процессов от химических и дается ответ на вопрос, почему энергетический эффект химического превращения в первом случае проявляется в форме электрической энергии, а во втором – в форме теплоты.

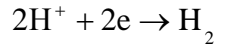
### 3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Окисление - это отдача электронов веществом. В качестве примера можно привести окисление водорода:



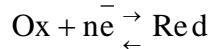
Вещества, отдающие свои электроны, называются восстановителями. В данной реакции восстановителем является водород. В результате реакции вещество из восстановленной формы (Red) превращается в окисленную форму (Ox).

2. Восстановление - это смещение электронов к веществу. В качестве примера можно привести реакцию восстановления иона  $\text{H}^+$  по уравнению



Вещество, принимающее электроны, называется окислителем. В данной реакции окислителем будет ион  $\text{H}^+$ . В результате реакции вещество из окисленной формы (Ox) превращается в восстановленную (Red).

3. В общем виде равновесие окисленной (Ox) и восстановленной (Red) форм вещества (сопряженной пары) записывается уравнением



Абсолютное значение окислительно-восстановительного потенциала какой-либо сопряженной пары определить невозможно. Для количественной характеристики его

сравнивают с потенциалом стандартного водородного электрода  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ , который численно принимается равным нулю, когда водород находится под давлением 100кПа, а активность ионов водорода равна единице. Так получают стандартные окислительно-восстановительные потенциалы сопряженных пар (систем). Единица их измерения - вольт (В) - представляет собой ту движущую силу, которая необходима, чтобы заряд в 1 кулон приобрел энергию в 1 Дж. Систему или сопряженную пару, которая может быть электрически связана с чем-либо, называют электродом. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ряда систем представлены в [таблице 3.6](#).

4. Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы ( $E^0$ ) систем являются мерой окислительно-восстановительной способности веществ.

5. Чем больше окислительно-восстановительный потенциал системы, тем сильнее в ней окислитель (Ox) и слабее восстановитель (Red). Чем меньше окислительно-восстановительный потенциал пары, тем сильнее в ней восстановитель (Red) и слабее окислитель(Ox).

6. В качестве примера рассмотрим систему  $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$ , в которой ионы  $\text{Al}^{3+}$  являются окисленной формой вещества, а Al - восстановленной формой вещества. В стандартных условиях этой системе соответствует электрод, представляющий собой алюминий, погруженный в водный раствор соли алюминия с активностью ионов  $\text{Al}^{3+}$ , равной единице. Схема устройства этого электрода имеет вид  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$ . Черта (/) соответствует границе раздела фаз алюминий - водный раствор соли алюминия.

Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ ) равен - 1,66 В, т.е. ион  $\text{Al}^{3+}$  является слабым окислителем, а Al - сильным восстановителем.

7. Зависимость окислительно - восстановительного потенциала системы  $\text{Ox} + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Red}$  от активности окисленной и восстановленной формы вещества в растворе и температуры выражается уравнением Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (3.1)$$

где  $E_{Ox/Red}$  - равновесный окислительно - восстановительный потенциал системы при любой активности окисленной и восстановленной форм вещества, В;

$E_{Ox/Red}^0$  - стандартный окислительно - восстановительный потенциал системы, В;

$R$  - газовая постоянная, равная  $8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  ;

$F$  - постоянная Фарадея, 96500 Кл;

$T$  - абсолютная температура, К;

$n$  - число молей электронов, принимаемых окисленной формой при превращении ее в восстановительную;

$a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  - активности окисленной и восстановленной форм вещества.

Активность является эффективной концентрацией и связана с концентрацией ( $C$ ) уравнением  $a = f \cdot C$ , где  $f$  - коэффициент активности, который характеризует отличие свойств данного раствора от идеального. Для разбавленных растворов  $f \rightarrow 1$  и активность примерно равна молярной концентрации, которая часто обозначается  $[Ox], [Red]$ .

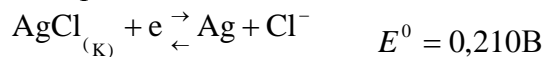
После подстановки численных значений  $R$ ,  $F$  при температуре 298 К уравнение Нернста приобретает вид

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (3.2)$$

Уравнение Нернста позволяет рассчитать окислительно-восстановительный потенциал системы в равновесных условиях. Между тем, большинство систем необратимы, то есть равновесие между раствором и измерителем окислительно-восстановительного потенциала равно как и между компонентами раствора, устанавливается крайне медленно.

8. Потенциал сопряженной пары можно сравнить не только со стандартным водородным электродом (СВЭ), но и с другими электродами, называемыми электродами сравнения (потенциалы которых известны по отношению к СВЭ).

Таким электродом сравнения может быть хлорсеребряный. Его устройство приведено на [рис.3.1](#). В стеклянном корпусе 1 находится серебряная проволока 2, которая погружена в твердый хлорид серебра 3 и окружена раствором КСl. В нижней части корпуса имеется ионный мостик, он же электролитический ключ 5 - узкое отверстие, заполненное асбестом. Электролит очень медленно вытекает из отверстия, обеспечивая тем самым электролитический контакт между серебряной проволокой и внешним раствором. Схема устройства хлорсеребряного электрода имеет вид  $Ag / AgCl, Cl^- / K^+, Cl^- /$ . Потенциал такого электрода относительно СВЭ (стандартный электродный потенциал) равен:



9. Для сравнения электродных потенциалов металлов в растворах их солей ( $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ ) с потенциалом хлорсеребряного электрода составляют гальванические элементы типа  $Ag / AgCl, Cl^- / K^+, Cl^- / M^{n+} / M$ . Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента ( $\Delta E^0$ ) будет определяться знаками потенциалов электродов:

$$\Delta E^0 = E_{Ag/AgCl}^0 - E_{M^{n+}/M} \quad (3.3)$$



и тогда

$$E_{M^{n+}/M}^0 = E_{Ag/AgCl}^0 - \Delta E^0; \quad (3.4)$$

или

$$\Delta E^0 = E_{M^{n+}/M}^0 - E_{Ag/AgCl}^0 \quad (3.5)$$

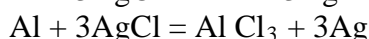
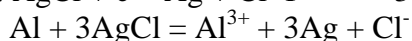
и тогда

$$E_{M^{n+}/M}^0 = E_{Ag/AgCl}^0 + \Delta E^0. \quad (3.6)$$

Например, в гальваническом элементе



протекают процессы.



$$\Delta E^0 = E_{Ag/AgCl^-}^0 - E_{Al^{3+}/Al}^0,$$

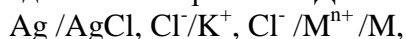
$$E_{Al^{3+}/Al}^0 = E_{Ag/AgCl}^0 - \Delta E^0.$$

10. Равновесный электродный потенциал металла ( $E_{M^{n+}/M}$ , В) определяется

$$E_{M^{n+}/M} = E_{Ag/AgCl}^0 - \Delta E; \quad (3.7)$$

$$E_{M^{n+}/M} = E_{Ag/AgCl}^0 + \Delta E, \quad (3.8)$$

где  $\Delta E$  - измеренная ЭДС гальванического элемента



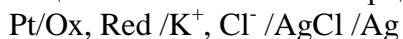
в котором активности (молярные концентрации) ионов металлов в водных растворах могут быть любыми.

11. Любая поверхность твердого инертного вещества (графит, платина, нержавеющая сталь и т.п.), находящегося в растворе ионов окислителя (Ox) и восстановителя (Red), приобретает заряд, зависящий от природы и концентрации ионов. На этом принципе основан способ определения окислительно - восстановительного потенциала системы, для чего используют редокс-электрод ([рис.3.2](#)).

Он представляет собой короткий отрезок платиновой проволоки 1, впаянный в стеклянный

корпус 2. Платиновая проволока, выступающая из стекла всего на 0,5 мм, приобретает заряд, который определяется сравнением с хлорсеребряным электродом.

Таким образом, чтобы определить равновесный окислительно - восстановительный потенциал системы при любых активностях окисленной и восстановленной форм вещества, в нее помещают платиновый электрод и электрод сравнения и измеряют ЭДС системы ( $\Delta E$ ).



$$\Delta E = E_{Ox/Red} - E_{Ag/AgCl} \quad (3.9)$$

и тогда

$$E_{Ox/Red} = E_{Ag/AgCl} + \Delta E; \quad (3.10)$$

или

$$\Delta E = E_{Ag/AgCl} - E_{Ox/Red} \quad (3.11)$$

и тогда

$$E_{Ox/Red} = E_{Ag/AgCl} - \Delta E. \quad (3.12)$$

Для стандартных условий (активности окисленной и восстановительной форм вещества равны единице)

$$\Delta E^0 = E_{Ox/Red}^0 - E_{Ag/AgCl}^0 \quad (3.13)$$

и тогда

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ag/AgCl} + \Delta E^0; \quad (3.14)$$

или

$$\Delta E^0 = E_{Ag/AgCl}^0 - E_{Ox/Red}^0 \quad (3.15)$$

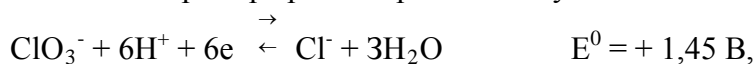
и тогда

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ag/AgCl}^0 - \Delta E^0. \quad (3.16)$$

Следует отметить, что результаты измерения не стабильны во времени и невоспроизводимы, если системы необратимы.

12. Равновесные окислительно-восстановительные потенциалы зависят не только от активности (концентрации) окисленной и восстановленной форм вещества, но и от pH среды.

В качестве примера рассмотрим систему



в которой ионы  $\text{ClO}_3^-$  - являются окисленной формой вещества, а ионы  $\text{Cl}^-$  - восстановленной формой вещества. Восстановление ионов  $\text{ClO}_3^-$  протекает с участием ионов  $\text{H}^+$ , т.е. в кислой среде. Величина окислительно-восстановительного потенциала данной системы зависит от pH раствора. В стандартных условиях (активности ионов  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  равны единице) потенциал системы ( $E^0$ ) равен +1,45 В, т.е. ион  $\text{ClO}_3^-$  в кислой среде является сильным окислителем.

Уравнение Нернста (3.2) для данной системы

$$E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-} = E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}, \quad (3.17)$$

где  $[\text{ClO}_3^-], [\text{H}^+], [\text{Cl}^-]$  - молярные концентрации ионов.

13. Гальванический элемент - устройство, в котором химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Поэтому гальванические элементы используются не только для определения равновесных окислительно-восстановительных потенциалов систем или равновесных электродных потенциалов, но и в качестве источников постоянного тока.

14. Необходимое условие работы гальванического элемента - разность потенциалов его электродов, она называется электродвижущей силой гальванического элемента - ЭДС.

ЭДС гальванического элемента ( $\Delta E$ ) измеряется в вольтах (В) - величина всегда положительная. Ее можно вычислить, вычитая из величины более положительного потенциала величину менее положительного. Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется катодом. Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется анодом. Потенциал катода больше потенциала анода. Таким образом, ЭДС гальванического элемента ( $\Delta E$ ) равна разности

$$\Delta E = E_{\kappa} - E_{\alpha}. \quad (3.18)$$

Во внешней цепи электроны переходят от анода к катоду. В растворе анионы

движутся к аноду, а катионы - к катоду. Максимальная электрическая работа гальванического элемента  $A_{Mp}$  равна изменению энергии Гиббса и представляет собой произведение числа молей перенесенных электронов  $n$ , электродвижущей силы процесса  $\Delta E$  и числа Фарадея  $F$  (количества электричества в 1 моле электронов, выраженное в Кл и равное 96500). Следовательно,

$$-\Delta G = A_{Mp} = n \Delta E F. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) показывает связь химической и электрической энергий. Тогда в соответствии с уравнением (3.19) получаем для стандартных условий

$$-\Delta G^0 = n \Delta E^0 F. \quad (3.20)$$

Так как  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ , где  $T$ - абсолютная температура, то

$$RT \ln K = n \Delta E^0 F. \quad (3.21)$$

Пользуясь уравнением (3.21), легко рассчитать константу равновесия к реакции:

$$\ln K = n \Delta E^0 F / RT. \quad (3.22)$$

15. Электрохимическая схема и устройство гальванического элемента приведены на [рис.3.3](#).

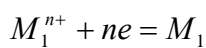


Если для стандартных условий

$$E_1^0 > E_2^0, \text{ то}$$

окислитель

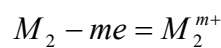
"+" катод



восстановление

восстановитель

"-" анод



окисление

$$\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0.$$

16. Раздельное протекание процессов окисления и восстановления происходит лишь в электрохимических системах. Например, при измерении стандартных окислительно-восстановительных потенциалов сопряженных пар. В химических окислительно-восстановительных реакциях окисление и восстановление протекают совместно. Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух взаимосвязанных процессов (полуреакций) - окисления и восстановления. Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем. Реакции, в которых окислители и восстановители представляют собой разные вещества, называют межмолекулярными. В реакциях диспропорционирования и внутримолекулярных окислителями и восстановителями могут быть ионы и атомы одного и того же вещества.

17. Окислительно-восстановительные процессы играют важную роль в природе и технике. В качестве примеров окислительно-восстановительных процессов, протекающих в природных биологических системах, можно привести реакцию фотосинтеза у растений и процессы дыхания у животных и человека. Реакции окисления (травления) металлов и сплавов, химическое нанесение металлов на поверхности металлических и неметаллических изделий, получение неорганических и органических веществ являются примерами технически важных окислительно-восстановительных реакций.

18. Для определения электродвижущей силы ( $\Delta E^0$ ) окислительно-восстановительной реакции необходимо из потенциала пары, включающей окислитель этой реакции ( $E_{ox}^0$ ), вычесть потенциал пары, включающий восстановитель этой реакции ( $E_{Red}^0$ ):

$$\Delta E = E_{ox}^0 - E_{Red}^0. \quad (3.23)$$

Реакция окисления-восстановления возможна в том случае, если разность потенциалов окислителя и восстановителя положительна (3.23), т.е.

$$\Delta E = E_{ox}^0 - E_{Red}^0 > 0 \quad (3.24)$$

19. Из всех возможных в данных условиях окислительно-восстановительных реакций в первую очередь, как правило, протекает та реакция, которая имеет наибольшую разность окислительно-восстановительных потенциалов  $\Delta E^0$ . Термодинамика только указывает направление процессов. Реальная скорость процессов зависит от их кинетических констант и условий проведения.

20. Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют ионно-электронный метод.

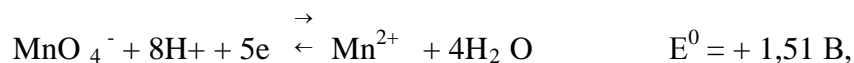
**Пример 1.** Можно ли действием перманганата калия в кислой среде окислить щавелевую кислоту?

*Решение.*

Реакция окисления-восстановления возможна в том случае, если разность потенциалов окислителя и восстановителя положительна (3.24), т.е.

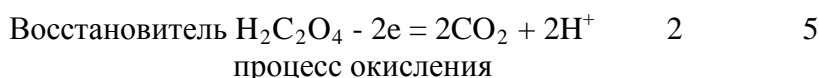
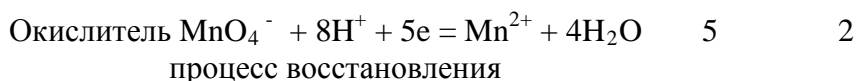
$$\Delta E = E_{ox}^0 - E_{Red}^0 > 0$$

Выпишем из таблицы 3.6 (см. раздел 3.4) стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и соответствующие им полуреакции, в которых участвуют перманганат-ион в кислой среде и щавелевая кислота:

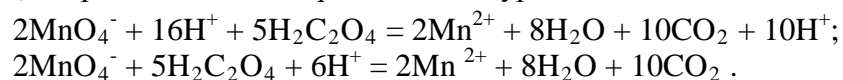


По условию задачи перманганат-ион - окислитель, а щавелевая кислота - восстановитель. Подставив значение  $E_{ox}^0$  и  $E_{Red}^0$  в уравнение (3.23), найдем  $\Delta E^0 = +1,51 - (-0,49) = 2,0 \text{ В}$ ;  $\Delta E^0 > 0$ , следовательно, в данном случае перманганат калия в кислой среде может окислить щавелевую кислоту.

Записываем уравнения протекающих полуреакций и уравниваем количество отданных и принятых в них электронов.



Складывая полуреакции, записываем окислительно-восстановительную реакцию в ионном виде, сократив в левой и правой частях уравнения одинаковые ионы:



Уравнение реакции в молекулярном виде соответственно имеет вид



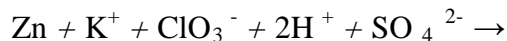
Проверку правильности составленного уравнения производим по балансу атомов

кислорода общего уравнения.

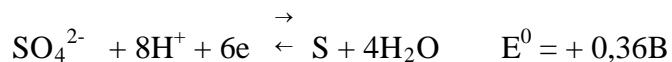
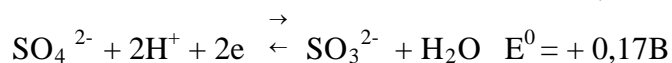
**Пример 2.** Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $Zn + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

*Решение.*

Запишем уравнение реакции в ионном виде:



Выпишем из [таблицы 3.6](#) стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и соответствующие им полуреакции, в которых участвуют Zn и ионы  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $ClO_3^-$ ,  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  учитывая, что реакция протекает в кислой среде.

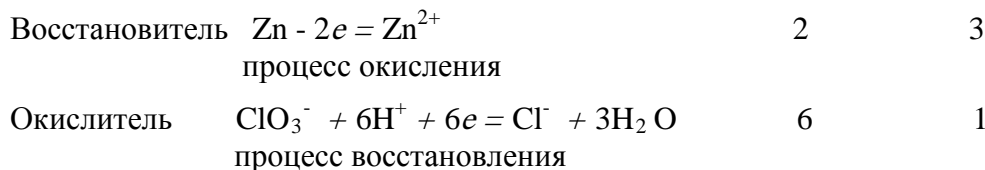


В реакции участвует восстановленная форма сопряженной пары Zn, которая выступает в качестве восстановителя.

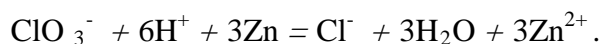
Ионы  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  - находятся в окисленной форме и могут выступать в качестве окислителя. Ион  $ClO_3^-$  более сильный окислитель, чем ионы  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ , так как ему соответствуют более положительные потенциалы. Окислителем является ион  $ClO_3^-$ , который в кислой среде превращается в ион хлора, т.к. этой полуреакции соответствует более положительный потенциал.

Подставив значения  $E^0_{ox}$  и  $E^0_{red}$  в уравнение (3.23), найдем  $\Delta E^0 = +1,45 - (-0,76) = 2,21$  В, т.е. реакция возможна.

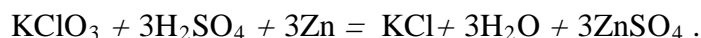
Записываем уравнения протекающих полуреакций и уравниваем количество принятых и отданных в них электронов.



Записываем окислительно-восстановительную реакцию в ионном виде:



Добавляем ион  $K^+$  и три иона  $SO_4^{2-}$  в левую и такое же количество этих ионов в правую часть уравнения, а затем записываем уравнение реакции в молекулярном виде:



Проверку правильности составляемого уравнения производим по балансу атомов кислорода общего уравнения.

### **3.2. УКАЗАНИЯ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

### 3.2.1. Работа 1. Равновесные потенциалы

Цель работы: измерение равновесных потенциалов различных систем и определение их зависимости от концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе.

#### Оборудование

Компьютер с измерительным блоком ([рис.3.4](#)). Приставка-переходник для подключения электродов ([рис.3.5](#)). Редокс-электрод (см. [рис.3.2](#)), электрод сравнения (см. [рис.3.1](#)), металлические электроды.

#### *Назначение и устр. роист во измерит ельного блока*

Измерительный блок ([рис.3.4](#)) предназначен для оцифровки сигналов с датчиков и передачи их в компьютер, а также для питания датчика и управления им. Блок имеет кабель питания 1, разъем для подсоединения к компьютеру

через кабель 2, два рабочих разъема для подключения датчиков 3 и 4, управляющий разъем 5. На каждый рабочий разъем можно подключить один датчик.

#### *Назначение и устр роист во прист авки-переходника для подключения элект родов*

Приставка-переходник предназначена для определения разности потенциалов между редокс-электродом и электродом сравнения. Приставка состоит из корпуса 1, с одного торца которого находится разъем для подключения электрода сравнения 2 (штырьковый), а с другого - разъем для подключения редокс-электрода 3 или 4. В корпусе находится схема согласования сигнала. Сигнал по кабелю 5 через разъем 6 передается на измерительный блок.

#### *Характ ерист ики прист авки - переходника для подключения элект родов*

Приставка имеет очень высокое внутреннее сопротивление (более 10 МОм), что позволяет избежать падения напряжения на электродах за счет протекания тока. Коэффициент усиления составляет минус 10 с погрешностью не более, чем 0,1%. Программные сценарии для работы с приставкой выводят реальное значение разности потенциалов  $\hat{U}$  усиления.

#### Подготовка установки к работе

Проверьте правильность подключения электродов. К разъему 3 «ИЭ1» приставки-переходника ([рис.3.5](#)) должен быть подключен исследуемый электрод 4 ([рис.3.6](#)), а к разъему 2 ([рис.3.5](#)) «ЭС<sub>p</sub>» - электрод сравнения ([рис.3.6](#)). Приставка-переходник, в свою очередь, должна быть подсоединена к разъему 3 измерительного блока ([рис.3.4](#)). Зажмите электроды в штативе и погрузите их в пустой стакан 5 ([рис.3.6](#)). Откройте программу «L - химия - практикум», подведите курсор мыши на экранную кнопку «Выбор работы» и щелкните левой кнопкой мыши. Подведите курсор мыши на “+” слева от названия: «Датчики: Работа с ИСЭ: Измерение потенциала электрода: ввод абсциссы с клавиатуры», и щелкните левой кнопкой мыши.

#### Ход работы

В стакан налейте примерно на 2/3 его объема раствор в соответствии с предложенным преподавателем заданием из [табл.3.1](#). Если исследуемый электрод изготовлен из металла (Си, Зп, Fe), то перед присоединением к приставке-переходнику тщательно зачистите его наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном, а затем дистиллированной водой. Погрузите в раствор исследуемый электрод и электрод сравнения, перемешайте раствор и подождите 2-3 минуты до стабилизации показаний. Когда значение стабилизируется, запишите значение потенциала в тетради (см. [табл.3.2](#)). Нажатием экранной кнопки «Выбор» (подведите курсор мыши и щелкните левой кнопкой мыши), введите в



компьютер значения потенциала. В появившемся окне введите номер раствора в соответствии с заданием преподавателя. Измерение повторите. По окончании измерений нажмите экранную кнопку «Стоп», а затем - «Архив».

Электроды извлеките из раствора, ополосните дистиллированной водой, осушите фильтровальной бумагой. Процедуру повторите с другими растворами в соответствии с заданием.

После окончания измерений установку разберите. Электроды ополосните дистиллированной водой. Электрод сравнения погрузите в раствор KCl.

### Отчет

При оформлении отчета напишите цель вашей работы в соответствии с заданием, а также:

- 1) нарисуйте схему установки ([рис.3.6](#));
- 2) запишите электрохимические схемы гальванических элементов, которые вы составляли;
- 3) рассчитайте равновесные потенциалы сопряженных пар по уравнению Нернста ([3.2](#)) и справочным данным ([табл.3.6](#)) для используемых растворов;
- 4) если потенциалы в одном и том же растворе, измеренные в разное время, различаются не более, чем на 0,005 В, их усредните. Если они различаются более, чем на 0,005 В - систему считайте необратимой;
- 5) рассчитайте величину равновесного потенциала по водородной шкале по уравнению ([3.7](#)) или ([3.8](#));
- 6) приведите результаты работы в табличной форме ([табл.3.2](#));
- 7) постройте график зависимости равновесного потенциала сопряженной пары от концентрации потенциалопределяющего иона в растворе;
- 8) сформулируйте вывод.

### 3.2.2. Работа 2. Термодинамика гальванического элемента

Цель работы: измерение электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и вычисление его термодинамических характеристик.

#### Оборудование

Компьютер с измерительным блоком ([рис.3.4](#)), приставка для измерения электрохимических потенциалов ([рис.3.7](#)), металлические электроды (Cu, Zn, Fe), мерные колбы на 50 мл, бюретки, химические стаканы.

*Назначение и уст роист во прист авки для измерения элект рохимических пот енциалов*

Приставка предназначена для измерения электродвижущей силы (ЭДС) гальванических элементов. Состоит из двух штырьковых разъемов 1 и 2, на которые могут быть надеты зажимы-«крокодилы», и разъема для подключения к компьютерному блоку 3. Красный разъем 1 считается положительным полюсом, разность потенциалов измеряется относительно него. В разьеме 3 находится схема согласования сигнала. Через него же приставка подсоединяется к измерительному блоку. По сути, приставка представляет собой вольтметр с достаточно большим внутренним сопротивлением, что позволяет измерять ЭДС гальванических элементов, не допуская падения напряжения.

*Характ ерист ики прист авки для измерения элект рохимических пот енциалов*

В приставку встроены усилитель с коэффициентом усиления 5,96. В программных сценариях, использующих данную приставку, наличие усилителя учтено, поэтому они возвращают реальное значение ЭДС. Диапазон измерений ЭДС  $\pm 1,8$  В. Внутреннее сопротивление не менее 10 МОм.

#### Подготовка к работе

1. В соответствии с предложенным преподавателем заданием ([табл.3.3](#)) приготовьте растворы требуемой концентрации разбавлением одномолярных растворов соответствующих солей, используя мерную посуду (колбу на 50 мл и бюретку).

2. Металлические электроды, соответствующие заданию, тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой.

3. Подключите приставку для измерения электрохимических потенциалов к первому разъему измерительного блока.

4. Откройте программу «L - химия - практикум», подведите курсор мыши на экранную кнопку «Выбор работы» и щелкните левой кнопкой мыши. Подведите курсор мыши на «+» слева от названия: «Датчики: приставка-вольтметр (измерение электрохимических потенциалов): зависимость от времени: Щелкните левой кнопкой мыши и выйдите в окно измерений

#### Ход работы

Составьте гальванический элемент в соответствии с [рис.3.3](#) и заданием преподавателя. Для этого в стаканы на треть налейте растворы соответствующих солей металлов и погрузите электроды. Закрепите зажимы - «крокодилы» 1 и 2 на выводах электродов.

Растворы соедините электролитическим ключом. Запустите процесс измерения, подведя курсор мыши на экранную кнопку «Пуск» и щелкнув левой кнопкой мыши. Когда значение ЭДС стабилизируется, отметьте его в тетради. Остановите измерение нажатием экранной кнопки «Стоп».

Гальванический элемент разберите, электроды ополосните дистиллированной водой,

электролитический ключ погрузите в раствор KCl.

### Отчет

При оформлении отчета напишите цель вашей работы в соответствии с заданием и представьте результаты работы в следующем виде:

1. Составьте электрохимическую схему гальванического элемента. Вычислите равновесные потенциалы используемых электродов по уравнению Нернста (3.2) и справочным данным (табл.3.6), пересчитав концентрации растворов ( $C$ ) в активности ( $a$ ) по формуле:  $a=fC$ . Коэффициенты активности ( $f$ ) возьмите из табл.3.4.

2. Определите катод, анод и направление тока в элементе. Напишите анодный и катодный процессы, уравнение химической реакции, за счет которой в цепи возникает электрический ток. Вычислите ЭДС элемента. Объясните разницу между вычисленной и измеренной величинами ЭДС.

3. По измеренной и вычисленной величинам ЭДС вычислите изменение энергии Гиббса и константу равновесия протекающей реакции. Оцените максимальную полезную работу, которую может совершить гальванический элемент.

4. На основании данных, полученных студентами вашей группы на занятии, сформулируйте общий вывод.

### 3.2.3. Работа 3. Изучение устройства гальванического элемента

Цель работы: измерение и сравнение между собой ЭДС вариаций медно - цинкового гальванического элемента.

#### Оборудование

Компьютер с измерительным блоком (см. [рис.3.4](#)), приставка для измерения электрохимических потенциалов с двумя зажимами - «крокодилами» (см. [рис.3.7](#)), струбцина с пластиковыми вкладышами, 3 шприца на 3 мл.

#### Подготовка к работе

В меню программы «L - Химия - практикум» выберите сценарий «Датчики: Приставка-вольтметр (измерение электрохимических потенциалов): Зависимость от времени». Выйдите в окно измерений.

#### Ход работы

В соответствии с заданием преподавателя соберите различные вариации ([табл.3.5](#)) медно - цинкового гальванического элемента и измерьте их ЭДС.

На пластиковый вкладыш положите материал катода ([табл.3.5](#)). Три кружка фильтровальной бумаги пропитайте из шприца раствором катодного пространства (раствор не должен стекать) и положите их на катод. Катод при этом должен выступать из-под фильтровальной бумаги, чтобы его можно было легко зажать «крокодилем». Еще три кружка пропитайте раствором для ионного мостика (если он требуется) и положите их сверху на катодное пространство. Еще три кружка пропитайте раствором для анодного пространства и положите их на ионный мостик. И, наконец, сверху положите анод. Сожмите полученную конструкцию струбциной и подсоедините приставку для измерения электрохимических потенциалов ([рис.3.7](#)) зажимами - «крокодилами», причем красный разъем присоединяют к аноду. Запустите процесс измерения. Когда значение потенциала стабилизируется, отметьте в тетради это значение, а также время, которое потребовалось на стабилизацию. Остановите измерение нажатием экранной кнопки «Стоп». Повторите измерение для остальных комбинаций, описанных в таблице 3..

#### Отчет

При оформлении отчета напишите цель вашей работы в соответствии с заданием и представьте результаты работы в следующем виде:

1. В табличной форме приведите ЭДС и время ее стабилизации в соответствии с заданием.
2. Рассчитайте на основании стандартных электродных потенциалов ([табл.3.6](#)) по уравнению ([3.18](#)) ЭДС исследуемого элемента и сравните его с измеренным значением.
3. Объясните расхождения теории и практики. Сделайте вывод о том, какие компоненты гальванического элемента не являются остро необходимыми.

### 3.2.4. Работа 4. Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы: изучение окислительно-восстановительных реакций.

#### **Опыт 1. Взаимодействие цинка с разбавленными кислотами**

В три пробирки опустите по грануле цинка и прилейте 2 мл соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) сделайте заключение о том, какая кислота сильнее действует на цинк. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

#### **Опыт 2. Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами**

В три пробирки опустите по грануле алюминия и прилейте по 2 мл соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) сделайте заключение о том, какая кислота сильнее действует на алюминий. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

#### **Опыт 3. Взаимодействие азотной кислоты с металлами**

В три пробирки опустите по грануле алюминия, магния, цинка и прилейте по 2 мл раствора азотной кислоты. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) расположите восстановители в порядке возрастания их восстановительной способности. Сделайте заключение о том, какие металлы взаимодействуют с азотной кислотой. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

#### **Опыт 4. Взаимодействие серной кислоты с металлами**

В три пробирки с 2 мл раствора серной кислоты в каждой опустите гранулу алюминия и стержни из железа и меди. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) расположите восстановители в порядке возрастания их восстановительной способности. Сделайте заключение о том, какие металлы взаимодействуют с серной кислотой. Какова особенность этих реакций?

Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

**Опыт 5. Взаимодействие соляной кислоты с металлами**

В три пробирки с 2 мл раствора соляной кислоты в каждую опустите гранулу цинка и стержни из железа и меди. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) расположите восстановители в порядке возрастания их восстановительной способности. Сделайте заключение о том, какие металлы взаимодействуют с соляной кислотой. Какова особенность этих реакций? Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

**Опыт 6. Взаимодействие меди с разбавленными кислотами**

Опустите медный стержень по очереди в три пробирки с 2 мл раствора соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) сделайте заключение о способности меди растворяться в кислотах. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

**Опыт 7. Взаимодействие магния с разбавленными кислотами**

В три пробирки опустите по грануле магния и прилейте 2 мл соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) сделайте заключение о способности магния растворяться в кислотах. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Предложите практическое использование этих реакций.

**Опыт 8. Взаимодействие железа с разбавленными кислотами**

Опустите железный стержень по очереди в три пробирки с 2 мл раствора соляной, серной и азотной кислот. Наблюдайте за течением реакции сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните влияние условий проведения реакций на их скорость. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. На основе опытов и величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов сделайте заключение о способности железа растворяться в кислотах. Напишите уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ([табл.3.6](#)). Предложите практическое использование этих реакций.

**Опыт 9. Влияние реакции среды на окислительно-восстановительные**

### *свойств веществ*

Налейте в 3 пробирки по 2 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте такой же объем раствора серной кислоты, во вторую - воды, а в третью - раствора гидроксида натрия. Добавьте в каждую пробирку 2 мл раствора тиосульфата натрия. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните наблюдаемые явления, учитывая, что ионы  $\text{MnO}_4^{2-}$  окрашивают растворы в зеленый цвет, соединения  $\text{Mn}^{2+}$  - бесцветны. Оксид марганца (IV) не растворяется в воде. Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Установите характер зависимости окислительно-восстановительных свойств перманганата калия и тиосульфата натрия от реакции среды. Наблюдайте изменения, происходящие с содержимым третьей пробирки в течение 10-15 минут. Почему происходит помутнение раствора? На основании окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)) составьте уравнение реакции диспропорционирования манганата калия. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  реакций. Обратимы ли эти реакции? Дайте обоснованный ответ. Что произойдет, если изменить порядок смешения веществ? Например, к раствору перманганата калия добавить сначала раствор тиосульфата натрия, а затем подкислить раствором серной кислоты или добавить раствор гидроксида натрия. Составьте уравнения предполагаемых реакций. Проверьте свои предположения практически.

#### **Опыт 10. Окислительные свойства соединений хрома (VI)**

Налейте в 4 пробирки по 2 мл раствора бихромата калия и такой же объем раствора серной кислоты. В первую пробирку добавьте 2 мл раствора сульфата железа (II), во вторую - раствора сульфата натрия, в третью - раствора нитрита натрия. Наблюдайте и объясните изменения окраски растворов. Скорость какой реакции выше? Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)). Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакций. Расположите восстановители в порядке возрастания их восстановительной способности. Обоснуйте предложенный вами порядок. Что произойдет, если изменить порядок смешения веществ? Например, к раствору бихромата калия добавить сначала раствор сульфата натрия, а затем подкислить серной кислотой. Проверьте свои предположения практически.

#### **Опыт 11. Окислительные свойства соединений марганца (VII)**

Налейте в 3 пробирки по 2 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте такой же объем раствора серной кислоты, во вторую - воды, а в третью - раствора гидроксида натрия. Добавьте в каждую пробирку 2 мл раствора сульфата натрия. Скорость какой реакции выше? Отметьте и объясните наблюдаемые явления, учитывая, что ионы  $\text{MnO}_4^{2-}$  окрашивают растворы в зеленый цвет, соединения  $\text{Mn}^{2+}$  - бесцветны. Оксид марганца (IV) не растворяется в воде. Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)). Установите характер зависимости окислительной способности соединений марганца (VII) от реакции среды. Наблюдайте изменения, происходящие с содержимым третьей пробирки, в течение 10-15 минут. Почему происходит помутнение раствора? На основании окислительно-восстановительных потенциалов составьте уравнение реакции диспропорционирования манганата калия. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  реакций. Обратимы ли эти реакции? Дайте обоснованный ответ. Что произойдет, если изменить порядок смешения веществ? Например, к раствору

перманганата калия добавить сначала раствор сульфита натрия, а затем подкислить раствором серной кислоты или добавить раствор гидроксида натрия. Составьте уравнение предполагаемых реакций. Проверьте свои предположения практически.

**Опыт 12.** *Окислит ельно-восст ановит ельные свойст ва перекиси (пероксида) водорода*

1) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора сульфата хрома (III) и добавьте избыток раствора гидроксида натрия до полного растворения выпавшего осадка. К полученному раствору прилейте 30% раствор перекиси водорода до изменения цвета раствора. Отметьте и объясните свои наблюдения, учитывая, что ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  окрашивают растворы в желтый цвет. Составьте уравнения протекающих реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (табл.3.6). Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  окислительно-восстановительной реакции.

2) Налейте в пробирку 1-2 мл подкисленного раствора сульфата железа (II) и добавьте такой же объем 3% раствора перекиси водорода. Отметьте происходящие изменения. Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  реакции. Докажите, что образовались указанные вами продукты.

3) К 1-2 мл раствора перманганата калия добавьте такой же объем раствора серной кислоты, а затем прилейте 1-2 мл 3% раствора перекиси водорода. Отметьте и объясните происходящие изменения, учитывая, что соединения  $\text{Mn}^{2+}$  - бесцветны. Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  реакции.

4) К 1-2 мл раствора бихромата калия добавьте такой же объем раствора серной кислоты, а затем прилейте 1-2 мл 3% раствора перекиси водорода. Отметьте и объясните происходящие изменения, учитывая, что соединения  $\text{Cr}^{3+}$  окрашивают растворы в зеленый цвет. Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  и  $K_{298}$  реакции.

Сформулируйте вывод об окислительно-восстановительных свойствах перекиси водорода. Какие еще сведения можно получить из результатов 1, 2, 3, 4 частей опыта 12.

**Опыт 13.** *Выбор восст ановит еля*

Пользуясь величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, выберите три восстановителя для перехода перманганат-иона в оксид марганца (IV). Установите среду реакции. Сделанный вывод проверьте практически, обращая внимание на изменение окраски раствора и образование осадка оксида марганца (IV). Скорость какой реакции выше? Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3.6). Расположите восстановители в порядке возрастания их восстановительной способности. Обоснуйте предложенный вами порядок.

**Опыт 14.** *Восст ановит ельные свойст ва нит рит -ионов*

Налейте в три пробирки по 2 мл раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте такой же объем разбавленной серной кислоты, а во вторую - воды, а в третью - раствора гидроксида натрия. Внесите в каждую пробирку 2 мл раствора нитрита натрия. Отметьте и объясните происходящие явления. Скорость какой реакции выше? Ионы



$\text{MnO}_4^{2-}$  окрашивают растворы в зеленый цвет, а растворы соединений  $\text{Mn}^{2+}$  - бесцветны.

Оксид марганца (IV) имеет черно-бурый цвет и нерастворим в воде. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$ ,  $K_{298}$  реакций. Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3.6). Установите характер зависимости восстановительных свойств нитрит-ионов от реакции среды. Какие еще выводы можно сделать на основании полученных данных. Что произойдет, если изменить порядок смешения веществ? Например, к раствору перманганата калия добавить сначала раствор нитрита натрия, а затем подкислить раствором серной кислоты. Составьте уравнения предполагаемых реакций. Проверьте свои предположения практически.

#### Опыт 15. Окислит ельно-восст ановит ельные свойст ва соединений ж елеза

1) В пробирку, содержащую 2-3 мл подкисленного серной кислотой раствора сульфата железа (II), прилейте 1-2 мл раствора перманганата калия. Объясните наблюдаемые явления. Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3.6). Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$ ,  $K_{298}$  реакции.

2) В три пробирки внесите по 5 мл 0,5 М раствора тиоцианата (роданида) калия  $\text{KCNS}$  и по 0,5 мл 0,5 М раствора хлорида железа (III). Что наблюдается? Одну пробирку оставьте в качестве контрольной. Во вторую - добавьте 5 мл 1М раствора тиосульфата натрия, в третью - 0,5 мл 1М раствора сульфата меди и 5 мл 1 М раствора тиосульфата натрия. Каково время обесцвечивания растворов? Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$ ,  $K_{298}$  реакции. Какова роль ионов меди?

3) Нанесите 1-2 капли концентрированного раствора хлорида железа (III) на медный стержень. Наблюдайте за течением реакции 5-10 минут. Промойте стержень проточной водой. Изменилась ли поверхность стержня? Объясните свои наблюдения. Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$  реакции двумя способами. В одном из способов считайте исходные вещества и продукты реакции кристаллическими веществами. Укажите пути ускорения данной реакции. Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Можете ли вы предложить другой окислитель для травления меди.

Докажите, что окисление меди этим окислителем возможно. Укажите достоинства предложенного способа. Проведите эксперимент.

Сделайте вывод об окислительно-восстановительных свойствах соединений железа на основе 1, 2, 3 частей опыта 15.

#### Опыт 16. Окислит ельные свойст ва оксида свинца (IV)

1) Налейте в пробирку 0,5 мл раствора сульфата марганца (II), добавьте щепотку оксида свинца (IV) и прилейте 2-3 мл 30% раствора азотной кислоты. Осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения и дайте раствору отстояться. В какой цвет окрашен раствор? Какие ионы окрашивают раствор в такой цвет? Рассчитайте  $\Delta G_{298}^0$ ,  $K_{298}$  реакции. Какова роль нагревания? Составьте уравнение реакции на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3.6).

2) В пробирку, содержащую 2-3 мл подкисленного серной кислотой раствора сульфата железа (II), внесите щепотку оксида свинца (IV), осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения и дайте раствору отстояться. Затем добавьте 1-2 мл раствора

тиоцианата ( роданита ) калия KSCN. В какой цвет окрашен раствор? Отметьте наблюдаемые явления. Во вторую пробирку внесите 1-2 мл раствора тиоцианата ( роданита ) калия KSCN и 0,5 мл раствора хлорида железа (III). Что наблюдается? Сравните окраску растворов в двух пробирках. Объясните наблюдаемые в данном опыте явления. Составьте уравнения реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

Рассчитайте  $\Delta G^0_{298}$ ,  $K_{298}$  окислительно-восстановительной реакции. Какова роль ионов водорода? Какова роль нагревания?

Сформулируйте общий вывод из опыта 16.

#### Опыт 17 . Окислит ельно-восст ановит ельные свойст ва соединений йода

1) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора иодида калия и внесите такой же объем раствора серной кислоты, а затем добавьте такой же объем 3% раствора перекиси водорода. Отметьте и объясните происходящие изменения. Составьте уравнение реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)).

Рассчитайте  $\Delta G^0_{298}$  и  $K_{298}$  реакции.

2) Налейте в пробирку 1-2 мл раствора иодида калия и внесите 0,5-1 мл раствора серной кислоты, а затем добавьте такой же объем раствора бихромата калия. Отметьте и объясните происходящие изменения. Составьте уравнение реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов . Рассчитайте  $\Delta G^0_{298}$  и  $K_{298}$  реакции . Как можно ускорить реакцию?

Сформулируйте общий вывод на основании 1, 2 частей опыта 17.

#### Опыт 18. Выбор окислит еля

Пользуясь величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, подберите окислители для перехода: а) иона  $I^-$  в  $I_2$  ; б) иона  $Br^-$  в  $Br_2$  . Рассчитайте  $\Delta G^0_{298}$ ,  $K_{298}$  реакций. Установите среду реакций. Сделанный вывод проверьте практически. Наблюдайте за течением реакций и объясните свои наблюдения. Скорость какой реакции выше? Составьте уравнения реакций на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов ([табл.3.6](#)).

### 3.3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

(Справочные данные для решения задач приведены в [таблице 3.6](#))

1. В какую сторону - от катода к аноду или наоборот - перемещаются электроны в гальваническом элементе?
2. На каком электроде в гальваническом элементе происходит окисление? На каком электроде - восстановление?
3. Можно ли сделать гальванический элемент, в котором в качестве одной из сопряженных пар будет выступать пара  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ?
4. Назовите три металла, электроды из которых будут анодами по отношению к стандартному железному электроду.
5. Назовите два металла, электроды из которых будут катодами по отношению к стандартному ртутному электроду.
6. В каком направлении будут двигаться электроны в гальваническом элементе, составленном из стандартных водородного и хлорного электродов?
7. Анодом или катодом будет стандартный кислородный электрод по отношению к стандартному водородному электроду?
8. Как нужно изменить концентрацию ионов никеля в растворе, чтобы равновесный потенциал никеля стал более отрицательным?
9. Как изменится равновесный потенциал цинкового электрода, если повысить концентрацию ионов цинка в приэлектродном пространстве?
10. Используя упрощенную формулу уравнения Нернста, ответьте на вопрос: на какую величину изменится стандартный потенциал электрода, изготовленного из одновалентного металла, при изменении концентрации ионов металла в растворе в 10 раз?
11. Как нужно изменить концентрацию ионов двухвалентного металла в растворе, чтобы величина стандартного потенциала уменьшилась на 0,059 В. (См. упрощенную формулу уравнения Нернста)?
12. На какую величину уменьшится величина стандартного электродного потенциала трехвалентного металла, если концентрацию ионов металла в растворе понизить в 1000 раз?
13. Как вычислить ЭДС гальванического элемента?
14. Чему равна стандартная ЭДС медно-цинкового гальванического элемента?
15. Как изменится ЭДС медно - цинкового гальванического элемента, если в катодном пространстве увеличить концентрацию ионов меди?
16. Как изменится ЭДС медно - серебряного гальванического элемента, если увеличить концентрацию ионов меди в приэлектродном пространстве медного электрода?
17. Как изменится ЭДС гальванического элемента, если в катодном пространстве увеличить концентрацию соответствующих ионов, а в анодном - уменьшить?
18. Как изменится ЭДС гальванического элемента, если в катодном пространстве уменьшить концентрацию соответствующих ионов, а в анодном -увеличить?
19. Как изменится ЭДС стандартного железо-медного гальванического элемента, если концентрации соответствующих ионов в приэлектродных пространствах уменьшить в 100 раз?
20. Как изменится ЭДС стандартного медно- серебряного гальванического элемента, если концентрации соответствующих ионов в приэлектродных пространствах уменьшить в 10 раз?

21. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых стандартный серебряный электрод был бы катодом, а в другом - анодом. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванических элементов.
22. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых стандартный свинцовый электрод был бы катодом, а в другом - анодом. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванических элементов.
23. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых стандартный цинковый электрод был бы катодом, а в другом - анодом. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванических элементов.
24. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из марганцевого электрода в 0,01 молярном растворе соли марганца и из кобальтового электрода в 0,1 молярном растворе соли кобальта. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванического элемента.
25. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из магниевого электрода в 0,01 молярном растворе соли магния и из свинцового электрода в 0,1 молярном растворе соли свинца. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванического элемента.
26. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного электрода в 0,01 молярном растворе соли железа (II) и из никелевого электрода в 0,001 молярном растворе соли никеля. Напишите процессы, происходящие на катоде и аноде, вычислите ЭДС гальванического элемента. Какой из электродов - стандартный цинковый или серебряный с концентрацией ионов серебра 0,1 моль/л - нужно взять в пару к стандартному свинцовому электроду, чтобы получить большее значение ЭДС? Составьте схему гальванического элемента и напишите электродные процессы.
27. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция  $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Ni} = 2\text{Au} + 3\text{Ni}^{2+}$ . Напишите катодный и анодный процессы. Составьте электрохимическую схему элемента.
28. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция  $\text{Mn} + 2\text{Ag}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{Ag}$ . Напишите катодный и анодный процессы. Составьте электрохимическую схему элемента.
29. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция  $\text{Mg} + \text{Ni}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Ni}$ . Напишите катодный и анодный процессы. Составьте электрохимическую схему элемента.
30. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция  $\text{H}_2 + \text{Cu}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Cu}$ . Напишите катодный и анодный процессы. Составьте электрохимическую схему элемента.
31. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих в гальваническом элементе:  $\text{Sn} / \text{Sn}^{2+} // \text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$  при стандартных условиях. Вычислите стандартную ЭДС.
32. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих в гальваническом элементе:  $\text{Cr} / \text{Cr}^{3+} // \text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$  при стандартных условиях. Вычислите стандартную ЭДС.
33. Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$\text{Sn} / \text{SnCl}_2 // \text{HCl} / \text{H}_2, \text{Pt}$  при стандартных условиях.

34. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, состоящего из железного и золотого электродов. Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе.
35. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцового и серебряного электродов. Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе.
36. Гальванический элемент составлен из никелевого и стандартного водородного электродов. При 298К ЭДС этого гальванического элемента равна 0,309 В. Вычислите концентрацию ионов никеля и напишите процессы, протекающие на катоде и аноде. Составьте схему гальванического элемента.
37. Гальванический элемент составлен из марганцевого и стандартного медного электродов. При 298К ЭДС этого гальванического элемента равна 1,617 В. Вычислите концентрацию ионов марганца и напишите процессы, протекающие на катоде и аноде. Составьте схему гальванического элемента.
38. Гальванический элемент составлен из магниевоего электрода в 0,01 молярном растворе ионов магния и никелевого электрода в растворе ионов никеля (II). При 298К ЭДС этого гальванического элемента равна 2,12 В. Вычислите концентрацию ионов никеля и напишите процессы, протекающие на катоде и аноде. Составьте схему гальванического элемента.
39. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



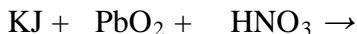
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

40. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



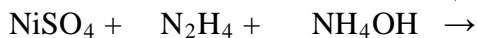
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

41. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

42. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

43. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



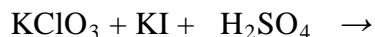
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

44. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



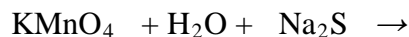
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

45. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



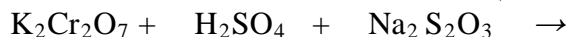
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

46. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



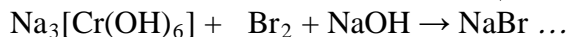
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

47. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

48. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



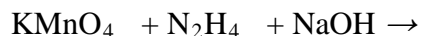
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

49. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



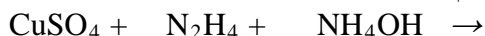
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

50. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

51. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

52. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



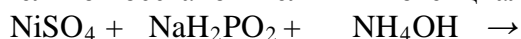
Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

53. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

54. Обоснуйте протекание реакции и составьте ее уравнение на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Составьте схему и рассмотрите механизм работы гальванического элемента, в котором протекает составленная вами реакция. Вычислите ЭДС и максимальную электрическую работу этого гальванического элемента для стандартных условий.

55. Восстановление ртути из оксида ртути (II) осуществляют гидразином ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).

Составьте уравнение реакции, протекающей в этом случае на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

56. Могут ли в сосуде одновременно находиться сероводородная и серная кислоты? Дайте обоснованный ответ на основании стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

57. Растворы сульфита натрия на воздухе медленно окисляются. Напишите уравнение реакции, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Каким способом можно ускорить процесс? Почему?

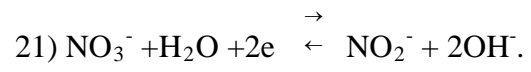
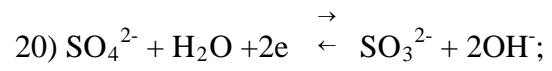
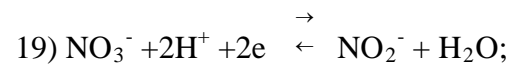
58. Докажите, что взаимодействие бихромата калия с сульфид-ионами в кислом растворе возможно. Составьте уравнение реакции, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

59. Возможно ли растворение серебра в азотной кислоте? Если реакция возможна, то составьте уравнение реакции, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.

60. Расположите металлы Mn, Ag, Fe, Cu, Ni в порядке усиления их восстановительных свойств. Из указанных выше металлов перечислите те, которые можно использовать для перевода  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ .
61. Докажите, что взаимодействие перманганата калия в нейтральном растворе с иодид - ионами возможно. Составьте уравнение реакции, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.
62. Расположите вещества  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в порядке усиления их окислительных способностей. Перечислите вещества, которые можно использовать для растворения меди. Составьте уравнения возможных реакций, используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.
63. Какой из оксидов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{HgO}$  надо взять для получения хлора из соляной кислоты? Напишите уравнения протекающих реакций.
64. Почему для получения сероводорода из сульфида натрия можно использовать соляную кислоту и нельзя азотную? Напишите уравнения протекающих реакций.
65. Предложите и обоснуйте план эксперимента по измерению равновесного окислительно-восстановительного потенциала системы, указанной преподавателем:

- 1)  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ ;
- 2)  $\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$ ;
- 3)  $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons (\text{Cr}(\text{OH})_6)^{3-} + 2\text{OH}^-$ ;
- 4)  $\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$ ;
- 5)  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$ ;
- 7)  $\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ ;
- 8)  $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 9)  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$ ;
- 10)  $\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$ ;
- 11)  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;
- 12)  $\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ ;
- 13)  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ;
- 14)  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$ ;
- 15)  $\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$ ;
- 16)  $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ ;
- 17)  $2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 18)  $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ ;





### 3.4. СТАНДАРТНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМ

Таблица 3.6.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем

Элемент	Реакция	$E^0, B$
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,50
Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
Cl	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,45
Cr	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons (Cr(OH)_6)^{3-} + 2OH^-$	-0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,15
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,356
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0
	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
Hg	$HgO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Hg + H_2O$	+0,93
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,85
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,36
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,19
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,56
N	$N_2 + 4H_2O + 4e \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	+0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 4H^+ + 1e \rightleftharpoons NO_2 \uparrow + H_2O$	+0,79
	$NO_3^- + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons NO \uparrow + 3H_2O$	+0,96

	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
S	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,311
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29
	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,88
I	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
P	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,19
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

### 3.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ

#### Студентам следует знать:

1. Определения научных терминов: окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, окислительно-восстановительная реакция, электродный потенциал, равновесный электродный потенциал, стандартный электродный потенциал, стандартный окислительно-восстановительный потенциал, электродвижущая сила (ЭДС).
2. Направление окислительно-восстановительных реакций.
3. Гальванический элемент, его устройство и принцип действия.
4. Уравнение Нернста.
5. Роль окислительно-восстановительных реакций и назначение гальванического элемента.

#### Студентам следует уметь:

1. Измерять равновесные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы. Рассчитывать ЭДС, равновесные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы по уравнению Нернста, энергию Гиббса и константу равновесия реакции.
2. Определять возможность и невозможность протекания окислительно-восстановительной реакции, влиять на ее скорость.
3. Выдвигать гипотезы о механизме окислительно-восстановительной реакции, опираясь на стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Экспериментально проверять свои гипотезы.
4. Составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций и определять оптимальные условия их протекания.
5. Составлять и испытывать гальванический элемент.
6. Составлять уравнения электродных процессов и вычислять ЭДС гальванического элемента, энергию Гиббса и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе.

Студентам следует овладеть методикой измерения ЭДС гальванического элемента и равновесных окислительно-восстановительных (электродных) потенциалов.

Таблица 3.6.

## Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем

Элемент	Реакция	$E^0, B$
Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66
Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0,80
Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1,50
Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,28
Cl	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,45
Cr	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons (Cr(OH)_6)^{3-} + 2OH^-$	-0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74
Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,34
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,15
Fe	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,356
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0
	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
Hg	$HgO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Hg + H_2O$	+0,93
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0,85
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,36
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,19
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,56
N	$N_2 + 4H_2O + 4e \rightleftharpoons N_2H_4 + 4OH^-$	-1,16
	$NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	+0,94
	$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
	$NO_3^- + 4H^+ + 1e \rightleftharpoons NO_2 \uparrow + H_2O$	+0,79
	$NO_3^- + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons NO \uparrow + 3H_2O$	+0,96

	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,87
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,93
S	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,311
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,29
	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,40
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,88
I	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
Br	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
P	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1,57
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
Pb	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,68
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,19
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,23
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия./ Н.В. Коровин - М.: Высшая школа, 1999.- 559с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии./ Н.Л. Глинка - Л: Химия, 1999.- 272с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия./ Н.Л. Глинка - Л: Химия, 2000. - 720с.
4. Жилин, Д.М. Общая химия. Практикум L-микро. / Д.М. Жилин. – М.: МГИУ, 2006. -322 с.
5. Коровин, Н.В. Задачи и упражнения по общей химии./ Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2003. -254 с.



## **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Расщепкина Наталья Афанасьевна**, к.х.н., доцент кафедры химии СГАУ.  
Рабочий телефон: 267-45-34; 267-45-35.

**Мальчиков Геннадий Данилович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии СГАУ.  
Рабочий телефон: 267-45-34; 267-45-35.

**Алемаскина Галина Алексеевна**, к.х.н., доцент, инженер кафедры химии СГАУ  
Рабочий телефон: 267-45-34; 267-45-35.

**Костина Валентина Игнатьевна**, ст. преподаватель кафедры химии СГАУ.  
Рабочий телефон: 267-45-34; 267-45-35.

Учебное издание

*Расщепкина Н. А.,  
Мальчиков Г. Д.,  
Алемаскина Г. А.,  
Костина В.И.*

## **ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ**

*Методические указания к лабораторным работам*

Редакторская обработка  
Доверстка

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ . ИП- /2007

Самарский государственный  
аэрокосмический университет.  
443086 Самара, Московское шоссе, 34.

---

Изд-во Самарского государственного  
аэрокосмического университета.  
443086 Самара, Московское шоссе, 34.