

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГАОУ ВО «МГТУ»)

Кафедра химии
название кафедры

**Методические указания
к выполнению контрольных работ студентов**

по дисциплине: Общая химия
название дисциплины

для направления подготовки (специальности)

15.03.02

код направления подготовки

Технологические машины и оборудование

наименование направления подготовки

Пищевая инженерия малых предприятий

(очная / заочная форма обучения)

форма обучения

Мурманск
2020

Составитель: Берестова Галина Ивановна, должность – доцент

Методические указания к выполнению контрольных работ рассмотрены и одобрены на заседании кафедры-разработчика

ХИМИИ

22.10.2020 протокол № 2.

дата

Рецензент – Петрова Л.А., ученая степень - к.т.н., звание - доцент, должность - профессор

1. Методические указания к выполнению контрольных работ составлены в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки (специальности) 15.03.02 Технологические машины и оборудование, направленности (профилю)/специализации Пищевая инженерия малых предприятий (уровень «бакалавр»), утвержденным приказом Министра образования и науки РФ № 1170 от 20.10.2015 г., учебным планом, одобренным Ученым советом ФГБОУ ВО «МГТУ» (протокол № 8 от 27.03.2020 г.) и утвержденным ректором.

В соответствии с учебным планом направления подготовки, утвержденным Ученым советом ФГБОУ ВО «МГТУ», при изучении дисциплины «Общая химия» студенты должны выполнить 2 контрольные работы, студенты заочной формы обучения – 1 контрольную работу.

Целью дисциплины «Общая химия» является подготовка бакалавров в соответствии с квалификационной характеристикой специалиста и рабочим учебным планом дисциплины для направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Задачи изложения и изучения дисциплины «Общая химия» – дать необходимые теоретические знания, практические умения и навыки по основам химии, позволяющие успешно использовать их в профессиональной деятельности.

Процесс изучения дисциплины «Общая химия» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО:

№ п/п	Код компетенции	Содержание компетенции
1.	ОК-7	Способностью к самоорганизации и самообразованию

В результате изучения дисциплины бакалавр направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование должен:

Знать:

- Периодический закон и его использование в предсказании свойств элементов соединений, химические свойства элементов ряда групп, виды химической связи в различных типах соединений, методы описаний химических равновесий в растворах электролитов, строение и свойства комплексных соединений, свойства важнейших классов соединений, основные процессы, протекающие в электрохимических системах, процессы коррозии и методы борьбы с коррозией, свойства дисперсных систем.

Уметь:

- определять основные физические и химические характеристики веществ;

Владеть:

- основными приемами обработки экспериментальных данных

Перечень контрольных работ

Очная форма обучения:

3 семестр:

1. Термохимия, кинетика, химическое равновесие
2. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия. Коррозия металлов.

Заочная форма обучения:

1. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия. Коррозия металлов

Контрольная работа № 1

Термохимия, кинетика, химическое равновесие

Задание 1

Запишите уравнение реакции вашего варианта:

- 1) рассчитайте стандартную энтальпию и стандартную энтропию химической реакции;
- 2) покажите, какой из факторов процесса, энтальпийный или энтропийный, способствует самопроизвольному протеканию процесса в прямом направлении;
- 3) определите, в каком направлении при 298 К (прямом или обратном) будет протекать реакция, если все ее участники находятся в стандартном состоянии;
- 4) рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции. При каких температурах, выше или ниже рассчитанной, более вероятно протекание указанной реакции в прямом направлении.

Номер варианта	Уравнение реакции
1	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{к}) = 2\text{CO}(\text{г})$
2	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$
3	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{C}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
4	$\text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$
5	$\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$
6	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$
7	$\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$
8	$2\text{NO}_2(\text{г}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$
9	$\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$
10	$2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г}) = 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
11	$\text{C}(\text{к}) + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г})$
12	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$
13	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
15	$\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
16	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
17	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 6\text{SO}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$
18	$2\text{CuO}(\text{к}) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2 = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$
19	$4\text{NO}_2(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{HNO}_3(\text{ж})$
20	$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{к})$

Задание 2

Напишите выражение зависимости скорости прямой и обратной реакции от концентрации реагирующих веществ для следующих процессов. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если увеличить давление в системе в 2 раза?

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$	16	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$
2	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NOCl}(\text{г})$	17	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{г})$
3	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв})$	18	$\text{Si}(\text{тв}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{тв}) + 2\text{H}_2(\text{г})$
4	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	19	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
5	$\text{PCl}_5(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$	20	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
6	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_3(\text{г})$	21	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CuCl}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

7	$C_2H_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow C_2H_4(g)$	22	$C(тв) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g)$
8	$2NO_2(g) \leftrightarrow N_2O_4(g)$	23	$COCl_2(g) \leftrightarrow Cl_2(g) + CO(g)$
9	$2CO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2CO_2(g)$	24	$S(тв) + 2CO_2(g) \leftrightarrow SO_2(g) + 2CO(g)$
10	$SO_2(g) + Cl_2(g) \leftrightarrow SO_2Cl_2(g)$	25	$Fe_2O_3(тв) + 3CO(g) \leftrightarrow 2Fe(тв) + 3CO_2(g)$
11	$4HCl(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$	26	$Cu_2S(тв) + 2O_2(g) \leftrightarrow 2CuO(тв) + SO_2(g)$
12	$C(тв) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2(g)$	27	$2NO(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$
13	$Fe(тв) + H_2S(g) \leftrightarrow H_2(g) + FeS(тв)$	28	$2N_2(g) + 6H_2O(g) \leftrightarrow 4NH_3(g) + 3O_2(g)$
14	$N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$	29	$2CO(g) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$
15	$Fe_3O_4(тв) + H_2(g) \leftrightarrow 3FeO(тв) + H_2O(g)$	30	$H_2(g) + Br_2(g) \leftrightarrow 2HBr(g)$

Задание 3

Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от $T_1, ^\circ C$ до $T_2, ^\circ C$, если γ имеет определенное значение?

Вариант	$T_1, ^\circ C$	$T_2, ^\circ C$	γ	Вариант	$T_1, ^\circ C$	$T_2, ^\circ C$	γ
1	0	50	3	11	40	60	3
2	40	80	2	12	30	60	2
3	70	100	3	13	20	50	2
4	30	70	2	14	40	60	3
5	80	130	2	15	0	20	2
6	20	70	2	16	10	20	2
7	20	80	2	17	30	70	3
8	20	40	2	18	30	60	2
9	0	10	3	19	30	50	3
10	10	40	2	20	40	80	2

Реакция при температуре $50^\circ C$ протекает за 3 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2. За какое время закончится эта реакция при $T, ^\circ C$?

Вариант	$T, ^\circ C$	Вариант	$T, ^\circ C$
21	30	26	80
22	100	27	90
23	10	28	40
24	70	29	60
25	20	30	110

Задание 4

- По значениям констант скоростей реакции k_1 и k_2 при двух температурах определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель.
- Рассчитайте константу скорости при температуре T_3 . Сделайте вывод о влиянии температуры на скорость вашей реакции.

Таблица исходных данных

Номер варианта	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K
1	298	$9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	303	$13 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308
2	303	$2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	308	$4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	328
3	273	$2,46 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$	313	$5,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$	323
4	282	$2,37 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	287	$3,204 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	318
5	823	$2,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$	903	$141,5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$	883
6	323	$1,8 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	343	$3,2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$	383
7	298	$3,29 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	303	$8,1 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	343
8	298	$2,59 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	323	$3,43 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	358
9	333	$5,03 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	353	$2,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$	343
10	293	$9,6 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	333	$39,96 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	313
11	666,8	0,256 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	698,6	1,242 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	553
12	666,8	15,59 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	698,6	67,0 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	763
13	333	0,75 $\text{л/(моль} \cdot \text{ч)}$	353	0,94 $\text{л/(моль} \cdot \text{ч)}$	3,73
14	497	$3,6 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	547	$8,6 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	483
15	550	$1,59 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	524	$2,6 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	568
16	525	$4,76 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	251	$1,07 \cdot 10^3 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	1423

Номер варианта	T_1, K	k_1	T_2, K	k_2	T_3, K
17	986	6,72 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	1165	977 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	1053
18	953	$3,05 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	918	$6,33 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	988
19	552	$1,02 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	593	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	688
20	273	0,0336 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	303	2,125 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	288
21	298	$1,13 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	318	$8,72 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	303
22	298	$0,653 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	308	$1,663 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	313
23	353	$0,222 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	403	$0,237 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	423
24	298	$1,609 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	308	$3,784 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	323
25	323	$9,166 \cdot 10^{-5} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	358	$4,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	338
26	273	$4,83 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	298	$1,73 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	285
27	298	1,44 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	338	2,01 $\text{л/(моль} \cdot \text{мин)}$	318
28	457	$0,942 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	700	$0,31 \cdot 10^{-2} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	923
29	298	$0,203 \cdot 10^2 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	288	$0,475 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$	303
30	700	5,1 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	762	46,2 $\text{см}^3/\text{(моль} \cdot \text{с)}$	800

Задание 5

В системе происходит обратимая реакция. Запишите выражение для константы равновесия. Как надо изменить: а) температуру, б) давление, в) концентрации исходных веществ, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов реакции?

Вариант	Уравнения реакций	Вариант	Уравнения реакций
1	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{к}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{г}), \Delta H = -20,9 \text{ кДж}$	16	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{г}), \Delta H > 0$
2	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}), \Delta H < 0$	17	$3\text{C}(\text{тв}) + \text{CaO}(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaC}_2(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}), \Delta H > 0$
3	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{г}), \Delta H = 184 \text{ кДж}$	18	$\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{тв}), \Delta H > 0$
4	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г}), \Delta H > 0$	19	$2\text{HI}(\text{г}) \leftrightarrow \text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}), \Delta H < 0$
5	$\text{MgO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{MgCO}_3(\text{тв}), \Delta H < 0$	20	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г}), \Delta H = -92,4 \text{ кДж}$
6	$\text{FeO}(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	21	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}), \Delta H > 0$
7	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}), \Delta H = 173 \text{ кДж}$	22	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г}), \Delta H > 0$
8	$2\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	23	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr}(\text{г}), \Delta H < 0$
9	$2\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}), \Delta H < 0$	24	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}), \Delta H < 0$
10	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H > 0$	25	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}), \Delta H > 0$
11	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}), \Delta H = -116,4 \text{ кДж}$	26	$\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}), \Delta H < 0$
12	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{ж}), \Delta H = -384,2 \text{ кДж}$	27	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \Delta H < 0$
13	$\text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{тв}), \Delta H = -178 \text{ кДж}$	28	$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}), \Delta H < 0$

14	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}), \Delta\text{H} < 0$	29	$\text{CaCO}_3(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}), \Delta\text{H} = -178 \text{ кДж}$
15	$\text{BaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{BaCO}_3(\text{тв}), \Delta\text{H} < 0$	30	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{г}), \Delta\text{H} < 0$

Контрольная работа № 2

Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия. Коррозия металлов

Задание 1

Для данного окислительно-восстановительного процесса: а) составьте ионно-электронный баланс и расставьте коэффициенты; б) укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

Вариант	Реакция
1	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
2	$\text{NaNO}_2 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$
3	$\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2 + \text{MnSO}_4$ $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \dots$
4	$\text{MnSO}_4 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \dots$
5	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$ $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \dots$
6	$\text{KCl} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
7	$\text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$ $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \dots$
8	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$ $\text{Au} + \text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \dots$
9	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
10	$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KI} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{S} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
11	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{S} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
12	$\text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
13	$\text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
14	$\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
15	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ $\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{конц}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \dots$
16	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$ $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
17	$\text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMnO}_4 + \text{HCl}$ $\text{Al} + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \dots$
18	$\text{HNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3(\text{разб}) \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$

19	$\text{PbSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$ $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \dots$
20	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{S} + \dots$

Задание 2

Вариант	Задание
1	Можно ли использовать KMnO_4 в качестве окислителя в следующем процессе при стандартных условиях: $2 \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$
2	Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, определите прямая или обратная реакция будет протекать в этой системе при стандартных условиях: $\text{IO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
3	Используя справочные данные, установите в какой среде (кислой или щелочной) полнее протекает окислительно-восстановительная реакция: $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
4	Укажите направление самопроизвольного протекания реакции: $\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
5	В каком направлении будет протекать реакция: $\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
6	Будет ли окислять серная кислота хлористый водород до Cl_2 ?
7	Будет ли PbO_2 окислять соляную кислоту при стандартных условиях?
8	Будет ли окислять перекись водорода ионы хлора? Можно ли хранить рядом перекись водорода и соляную кислоту?
9	Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно кислоты H_2SeO_3 и HI ?
10	Устойчив ли раствор сульфида натрия при продувании через него воздуха? Напишите уравнение соответствующей реакции.
11	С каким галогенид-ионом Co^{3+} образует относительно устойчивое соединение? Как объяснить неустойчивость CoCl_3 , претерпевающего разложение по реакции: $2\text{CoCl}_2 \rightarrow 2\text{CoCl}_3 + \text{Cl}_2$
12	Можно ли осуществить реакцию окисления фосфористой кислоты: $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI} + \dots$
13	Можно ли осуществить реакцию окисления фосфористой кислоты: $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd} + \dots$
14	Можно ли осуществить реакцию окисления фосфористой кислоты: $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \dots$
15	Можно ли перманганатом калия окислить нитрат кобальта (II) в кислой среде?
16	Устойчив ли раствор селенида натрия при продувании через него воздуха? Напишите

	уравнение протекающей реакции.
17	В какой среде кислой или щелочной соединения железа (II) можно окислить иодом?
18	Можно ли хлоридом олова (II) восстановить хлорид железа (III)?
19	Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II) раствором H_2SO_3 ?
20	Можно ли при стандартных условиях приготовить раствор, содержащий одновременно: $KMnO_4$ и KI

Задание 3

Составьте схему гальванического элемента, образованного двумя данными металлами, погруженными в растворы солей с известной активностью ионов; рассчитайте ЭДС; составьте электродные реакции покажите направление перехода электронов

Вариант	Металлы	Соли	Активности ионов, моль/л
1	Cr, Al	$CrCl_3, AlCl_3$	$a(Al^{3+}) = 0,01M; a(Cr^{3+}) = 0,1 M$
2	Mn, Co	$MnCl_2, CoCl_2$	$a(Mn^{2+}) = 0,05M; a(Co^{2+}) = 0,01 M$
3	Fe, Cd	$FeCl_2, CdBr_2$	$a(Fe^{2+}) = 0,1M; a(Cd^{2+}) = 0,3 M$
4	Cu, Ag	$CuSO_4, AgNO_3$	$a(Cu^{2+}) = 0,1M; a(Ag^+) = 0,01 M$
5	Sn, Al	$SnBr_2, AlCl_3$	$a(Sn^{2+}) = 0,1M; a(Al^{3+}) = 0,01 M$
6	Au, Fe	$AuCl_3, FeCl_2$	$a(Au^{23}) = 0,1M; a(Fe^{2+}) = 0,05 M$
7	Cd, In	$CdBr_2, In(NO_3)_3$	$a(In^{3+}) = 0,01M; a(Cd^{2+}) = 0,02 M$
8	Sb, Co	$SbF_3, CoCl_2$	$a(Sb^{3+}) = 0,12M; a(Co^{2+}) = 0,2 M$
9	Cd, Ni	$CdCl_2, NiSO_4$	$a(Ni^{2+}) = 0,4M; a(Cd^{2+}) = 0,2 M$
10	Re, Co	$ReCl_3, Co(NO_3)_2$	$a(Re^{3+}) = 0,2M; a(Co^{2+}) = 0,05 M$
11	Pd, Cd	$PdSO_4, CdI_2$	$a(Pd^{2+}) = 0,1M; a(Cd^{2+}) = 0,03 M$
12	Sb, Cd	$SbCl_3, CdSO_4$	$a(Sb^{3+}) = 0,01M; a(Cd^{2+}) = 0,1 M$
13	Cr, Sn	$CrBr_3, SnCl_4$	$a(Cr^{3+}) = 0,05M; a(Sn^{4+}) = 0,1 M$
14	Nd, Mn	$NdCl_3, MnSO_4$	$a(Nd^{3+}) = 0,1M; a(Mn^{2+}) = 0,02 M$
15	Sn, Cd	$SnBr_2, CdSO_4$	$a(Sn^{2+}) = 0,02M; a(Cd^{2+}) = 0,1 M$
16	Ti, Cr	$TiCl_3, CrCl_3$	$a(Ti^{3+}) = 0,12M; a(Cr^{3+}) = 0,2 M$
17	Mn, In	$MnSO_4, InBr_3$	$a(In^{3+}) = 0,12M; a(Mn^{2+}) = 0,01M$
18	Pd, Cr	$PdCl_2, CrCl_3$	$a(Cr^{3+}) = 0,25M; a(Pd^{2+}) = 0,15 M$
19	Ni, Nd	$Ni(NO_3)_2, NdCl_3$	$a(Nd^{3+}) = 0,15M; a(Ni^{2+}) = 0,01 M$
20	Re, Cr	$ReCl_3, Cr(NO_3)_3$	$a(Re^{3+}) = 0,2M; a(Cr^{3+}) = 0,35 M$

Задание 4

При электролизе раствора данной соли металла током I (A), масса катода возросла на m (г). Учитывая, что выход металла по току B_j (%), рассчитайте, какое количество электричества и в течение какого времени пропущено. Составьте полную схему электролиза водного раствора указанной соли.

Вариант	Формула соли	I, A	$m, г$	$B_j (Me), \%$
1	$AuCl_3$	0,3	0,92	85
2	$FeCl_2$	0,9	0,77	61
3	$SnBr_2$	2,1	0,84	62
4	$CuSO_4$	0,79	0,62	82
5	$AgNO_3$	1,94	0,31	91

6	CdBr ₂	3,79	0,88	38
7	MnCl ₂	1,12	0,94	39
8	CoCl ₂	1,5	1,12	45
9	CrCl ₃	2,11	1,18	18
10	In(NO ₃) ₃	3,17	0,64	86
11	SbF ₃	0,99	0,77	71
12	CdCl ₂	1,77	0,84	65
13	NiSO ₄	1,1	0,12	62
14	Co(NO ₃) ₂	0,9	0,2	65
15	ReCl ₃	1,94	0,91	39
16	ZnCl ₂	2,03	1,17	64
17	CdI ₂	3,11	1,42	76
18	Ru(NO ₃) ₂	4,0	1,50	84
19	CoSO ₄	4,4	1,39	89
20	CrBr ₃	3,5	1,44	19

Задание 5

Установите, в какой последовательности вероятно восстановление на катоде при электролизе данных ионов, пользуясь значениями стандартных электродных потенциалов и перенапряжений. Объясните, когда возможно совместное восстановление металла и водорода на катоде. Чем отличается последовательность электрохимических реакций на аноде от аналогичной последовательности на катоде?

Вариант	Ионы	Вариант	Ионы
1	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , H ⁺	16	Nd ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺ , H ⁺
2	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , H ⁺	17	In ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , H ⁺
3	H ⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , Au ³⁺ , Sb ³⁺	18	Cr ³⁺ , Mo ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Sn ²⁺
4	Re ³⁺ , Pd ²⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Cu ²⁺	19	Au ³⁺ , Re ³⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Cd ²⁺
5	H ⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺ , In ³⁺ , Fe ³⁺	20	Zn ²⁺ , Ag ⁺ , Cr ³⁺ ; Fe ³⁺ , H ⁺
6	H ⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺	21	Au ³⁺ , Sb ³⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺ , Fe ³⁺
7	Cu ²⁺ , H ⁺ , Au ³⁺ , Re ³⁺ , Pb ²⁺	22	Fe ³⁺ , In ³⁺ , Ni ²⁺ , Cr ²⁺ , H ⁺
8	Sn ⁴⁺ , Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , Cr ²⁺	23	Sn ⁴⁺ , Re ³⁺ , Sb ³⁺ , H ⁺ , Ni ²⁺
9	Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Sn ²⁺ , H ⁺	24	Au ³⁺ , Cu ³⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺ , H ⁺
10	Re ³⁺ , Sn ⁴⁺ , In ³⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺	25	Mn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , H ⁺ , Zn ²⁺
11	Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Re ³⁺ , H ⁺	26	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Pd ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺
12	Cr ²⁺ , Fe ³⁺ , H ⁺ , Zn ²⁺ , Ag ⁺	27	Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Au ³⁺ , Sn ⁴⁺ , H ⁺
13	Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , H ⁺	28	Ag ⁺ , Co ²⁺ , Sn ²⁺ , Pd ²⁺ , H ⁺
14	Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , H ⁺	29	Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Au ³⁺ , Nd ³⁺ , H ⁺
15	Au ³⁺ , Sb ³⁺ , Re ³⁺ , Pd ²⁺ , H ⁺	30	H ⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Re ³⁺

Перенапряжения катодного восстановления некоторых ионов
при $I = 0,01 \text{ A/cm}^2$, $\text{pH} < 7$, $T = 298 \text{ K}$

Ион	$\eta_k, \text{ B}$	Ион	$\eta_k, \text{ B}$	Ион H ⁺	$\eta_k, \text{ B}$	Ион H ⁺	$\eta_k, \text{ B}$
Zn ²⁺	0,03	Re ³⁺	0,65	на Ag	0,47	на Re	0,6
Ag ⁺	0,18	Pd ²⁺	0,48	на Au	0,24	на Pd	0,3
Pb ²⁺	0,04	Sn ⁴⁺	0,35	на Zn	0,72	на Mn	0,45
Cr ³⁺	0,41	Cr ²⁺	0,22	на Cd	0,98	на Co	0,50

Mn ²⁺	0,5	Ni ²⁺	0,11	на Sn	0,86	на Au	0,3
Co	0,5	In ³⁺	0,18	на Pb	0,92	на In	0,26
Fe ²⁺	0,11	Fe ³⁺	0,3	на Cr	0,5	на Sb	0,5
Cd ²⁺	0,03	Sn ²⁺	0,01	на Fe	0,5		
Cu ²⁺	0,06	Sb ³⁺	0,6	на Ni	0,63		
Au ³⁺	0,35			на Cu	0,48		

Задание 6

Для пары металлов:

- 1) определите, возможна ли коррозия металла из данной пары в среде с заданным рН при контакте с воздухом;
- 2) напишите уравнения анодного и катодного процессов;
- 3) предложите для данной пары анодное и катодное покрытие. Изменятся ли и если изменятся, то как коррозионные процессы при нарушении сплошности покрытий. Запишите уравнения реакций.

Вариант	Пара металлов	рН	Вариант	Пара металлов	рН
1	Pb — Sn	12	16	Zn — Cd	7
2	Sn — Cu	6	17	Fe — Sn	5
3	Fe — Co	10	18	Fe — Cd	4
4	Си — Co	4	19	Zn — Cu	2
5	Fe — Ni	5	20	Fe — Cu	2
6	Sn — Cd	4	21	Fe — Co	4
7	Cd — Cu	12	22	Fe — Ni	8
8	Zn — Ag	10	23	Sn — Ag	10
9	Cd — Pb	6	24	Cd — Cu	7
10	Fe — Cu	5	25	Pb — Cu	12
11	Fe — Pb	3	26	Cd — Ni	4
12	Sn — Ag	4	27	Zn — Ag	11
13	Zn — Ni	5	28	Pb — Sn	4
14	Mg — Ni	10	29	Cu — Zn	2
15	Zn — Sn	8	30	Sn — Cu	9

Критерии и шкала оценивания

Оценка	Критерии оценки
Отлично	Контрольная работа выполнена полностью, в решении нет ошибок (возможна одна неточность, описка, не являющаяся следствием непонимания материала).
Хорошо	Контрольная работа выполнена полностью, но обоснования шагов решения недостаточны, допущена одна негрубая ошибка или два-три недочета в выкладках или графиках, если эти виды работы не являлись специальным объектом проверки.
Удовлетворительно	В контрольной работе допущено более одной грубой ошибки или более двух-трех недочета в выкладках или графиках, но обучающийся владеет обязательными умениями по проверяемой теме.
Неудовлетворительно	В контрольной работе показано полное отсутствие обязательных знаний и умений по проверяемой теме.

Зависимость баллов в БРС университета за контрольную работу от оценки в традиционной шкале «отлично-хорошо-удовлетворительно-неудовлетворительно»

Оценка	отлично	хорошо	удовлетворительно	неудовлетворительно
Баллы в БРС	5	4	3	0

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. - Изд. стер. ; Изд. испр. - Москва : Интеграл-Пресс, 2011, 2008, 2003, 2006, 2005, 2004, 2002, 2001. - 240 с. (580 экз.)
2. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник для вузов / Н. В. Коровин. - 2-е изд., испр. и доп. ; 3-е изд., испр. - Москва : Высш. шк., 2002, 2000. - 558 с. (91 экз.)
3. Деркач, С. Р. Практикум по общей химии : учеб. пособие для вузов / С.Р. Деркач, Г.И. Берестова, К. В. Реут; М-во сел. хоз-ва Рос. Федерации, Федер. агентство по рыболовству, Мурман. гос. техн. ун-т. - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2006. - 125 с. (489 экз.)

Дополнительная литература

1. Хомченко, И. Г. Общая химия / И. Г. Хомченко. - Москва : Химия, 1987. - 464 с. (72 экз.)
2. Практикум по химии : учеб. пособие / С. Р. Деркач [и др.]; М-во сел. хоз-ва Рос. Федерации, Федер. агентство по рыболовству, Мурман. гос. техн. ун-т. - Мурманск : МГТУ, 2005, 2000. - 156 с. (771 экз.)
3. Дякина, Т. А. Специальные вопросы химии : учеб. пособие / Т. А. Дякина, К. В. Зотова, И. Н. Коновалова; Федер. агентство по рыболовству, ФГОУ ВПО "Мурман. гос. техн. ун-т". - Мурманск : Изд-во МГТУ, 2010. - 147 с. (91 экз.)

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Контрольная работа № 1

Термохимия, кинетика, химическое равновесие

Тема 3. Элементы химической термодинамики. Предмет и задачи термодинамики. Основные характеристики термодинамической системы. Энтальпия. Тепловой эффект. Теплота образования вещества. Энтропия. Свободная энергия Гиббса. Направленность химических процессов. Закон Гесса.

Целевая установка. Изучив данную тему, курсант должен знать: Элементы химической термодинамики. Основные характеристики термодинамической системы. Энтальпия. Тепловой эффект. Теплота образования вещества. Энтропия. Свободная энергия Гиббса. Направленность химических процессов. Закон Гесса.

Контрольные вопросы

1. Энтальпия. Тепловой эффект. Теплота образования вещества.
2. Энтропия. Свободная энергия Гиббса.
3. Закон Гесса и следствия из него.
4. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах; а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS°_{298} для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.
5. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Тема 4. Основные положения и определения химической кинетики. Скорость химических реакций. Закон действия масс. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Гомогенный и гетерогенный катализ.

Целевая установка. Изучив данную тему, курсант должен знать: Скорость и механизм химических процессов. Основные положения и определения химической кинетики. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Гомогенный и гетерогенный катализ.

Контрольные вопросы

1. Скорость химических реакций. Закон действия масс
2. Влияние температуры на скорость реакции.
3. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
4. Гомогенный и гетерогенный катализ.
5. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции, если повысить температуру от 20 до 50⁰С, а энергия активации реакции равна 80 кДж/моль.
6. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 50 С°, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

Тема 5. Химическое равновесие. Константа химического равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Целевая установка. Изучив данную тему, курсант должен знать: химическое равновесие. Константа химического равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Контрольные вопросы

1. Константа химического равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
2. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
3. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $N_2O = 6.0$ моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и её скорость, когда разложиться 50% N_2O .
4. Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота.

Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы обмена энергией между системой и окружающей средой.

Термодинамическая система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды (под взаимодействием подразумевается обмен энергией и веществом).

Различают три типа термодинамических систем в зависимости от их возможности обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. Система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией – **изолированная система**. **Закрытая система** – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом. **Открытая система** – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Гомогенная система – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы (фазы). **Гетерогенная система** – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы. **Фаза** – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделенная от других частей системы видимыми поверхностями раздела.

Параметры состояния – величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы, позволяющие определить состояние системы непосредственно.

ственным измерением этих величин. Различают *экстенсивные параметры* состояния, пропорциональные количеству вещества системы (масса, объем, внутренняя энергия), и *интенсивные параметры* состояния, не зависящие от количества вещества системы (давление, температура, вязкость).

Состояние системы определяется различными функциями, называемыми функциями состояния. **Функция состояния** – функция независимых параметров системы, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках. Для функции состояния можно измерить или рассчитать лишь ее изменение (Δ). Изменение функции состояния рассматривается как разность ее значений в конечном и исходном состояниях системы, изменения функций состояния могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Термодинамический процесс – всякое изменение (хотя бы одного параметра) термодинамического состояния системы.

Обратимый процесс – процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

Равновесный процесс – процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд состояний, бесконечно близких к состоянию равновесия. Характерные особенности равновесного процесса:

- 1) бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил;
- 2) совершение системой в прямом процессе максимальной работы;
- 3) бесконечно медленное течение процесса, связанное с бесконечно малой разностью действующих сил и бесконечно большим числом промежуточных состояний.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать *обратимо* или *необратимо*.

Несамопроизвольный процесс – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Стандартные величины – величины, определенные для веществ, находящихся в стандартном состоянии (обозначаются надстрочным индексом ⁰). Одно из возможных стандартных состояний характеризуется стандартными условиями: давлением (p^0), составом (молярная концентрация C^0), температурой (t^0 или T^0):

$$p^0 = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм}; C^0 = 1 \text{ моль/л}; t^0 = 25^\circ\text{C} (298,15 \text{ К})$$

Стандартные величины для веществ приводятся в справочниках.

Теплота (Q) – форма передачи энергии путем неупорядоченного движения образующих тело частиц (молекул, атомов и т. д.). Количественной мерой теплоты служит количество теплоты, т.е. количество энергии, получаемой (+ Q) или отдаваемой системой (– Q) при теплообмене. Теплота измеряется в единицах энергии: Дж, кал (1 кал = 4,184 Дж).

Работа (A) – форма передачи энергии путем упорядоченного движения частиц (макроскопических масс) под действием каких-либо сил. – A работа, совершенная системой против внешних сил; + A работа, совершенная внешними силами над системой (*Дж*). Вся работа делится на *механическую работу* расширения (или сжатия) и прочие виды работы (полезная работа). Механическая работа представляется произведением силы на перемещение. Электрическая работа рассматривается как произведение заряда на разность потенциалов. Работа расширения идеального газа равна произведению давления на изменение объема. Теплота и работа являются эквивалентными формами передачи энергии.

Первый закон термодинамики

Первое начало (закон) термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q, работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU : *если веществу или совокупности веществ (системе) сообщить извне энергию Q, то эта энергия будет расходоваться на изменение внутренней энергии системы ΔU и на совершение работы системой против внешних сил: $Q = \Delta U + A$.*

Этот закон представляет собой одну из форм закона сохранения энергии. Если в результате химической реакции система поглотила количество теплоты Q и совершила работу A , то изменение внутренней энергии определяется уравнением: $\Delta U = Q - A$.

Если в ходе реакции при **постоянном давлении** ($p = \text{const}$, **изобарный процесс**) совершается только работа расширения, то $A = p\Delta V$ ($\Delta V = V_2 - V_1$). Тогда $\Delta U = Q_p - p\Delta V$ или $Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$. Группируя члены правой части равенства, получаем: $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Величину $U + pV$ называют **энтальпией** (теплосодержанием) и обозначают символом H :

$$H = U + pV.$$

Тепловой эффект изобарного процесса (реакции, протекающей при постоянном давлении) равен изменению энтальпии системы:

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

Если реакция протекает при **постоянном объеме** ($\Delta V = 0$, **изохорный процесс**), то работа расширения $A = p\Delta V = 0$, тогда

$$Q_v = \Delta U,$$

т.е. тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии.

Теплоемкость – количество теплоты, поглощаемое телом при нагревании на 1°C или 1 K . Теплоемкость единицы массы вещества называют **удельной теплоемкостью** [Дж/кг·К]. Теплоемкость 1 моля вещества – молярная (мольная) теплоемкость [Дж/моль·К].

Экзотермические реакции протекают с выделением тепла ($+Q$), для них $\Delta H < 0$.

Эндотермические реакции протекают с поглощением тепла ($-Q$), для них $\Delta H > 0$.

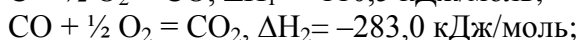
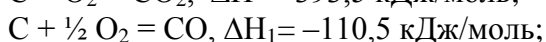
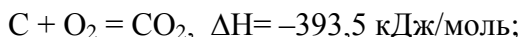
Уравнения реакций, в которых указывается значение теплового эффекта, называются **термохимическими**. В таких уравнениях обязательно указываются агрегатные состояния веществ. Например, реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



Стандартная энтальпия образования химического соединения ($\Delta_f H_{298}^0$) – стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в том агрегатном состоянии, в котором они находятся при стандартных условиях и данной температуре [кДж/моль].

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю (рассматриваются аллотропные формы, устойчивые при стандартных условиях и $T = 0\text{ K}$).

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции или физико-химического процесса не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а определяется только природой и состоянием исходных и конечных веществ.



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -110,5 + (-283,0) = -393,5 \text{ кДж/моль}.$$

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов реакции.

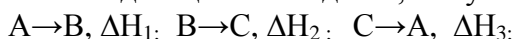
$$\Delta H_{\text{р-ии}}^0 = \sum i \Delta_f H_{298}^0(\text{конечн.прод.}) - \sum j \Delta_f H_{298}^0(\text{исходн.в-в});$$

для реакции $A + bB = cC + dD$:

$$\Delta H_{\text{р-ии}}^0 = (c\Delta_f H_{298}^0(\text{C}) + d\Delta_f H_{298}^0(\text{D})) - (a\Delta_f H_{298}^0(\text{A}) + b\Delta_f H_{298}^0(\text{B})).$$

2. Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции, взятому с обратным знаком.

3. Если в результате ряда последовательных реакций система переходит в состояние, полностью совпадающее с исходным, то сумма тепловых эффектов этого ряда реакций равна нулю.



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0.$$

Второй закон термодинамики

Ограниченность первого начала термодинамики заключается в том, что оно не определяет направления обмена тепловой энергией между телами. Первое начало не запрещает переход тепла от менее нагретого к более нагретому телу. Второй закон термодинамики *определяет направление самопроизвольного протекания процессов*, в том числе и химических реакций.

Для объяснения протекания таких процессов применяется **энтропия (S)**.

Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения макроскопического состояния системы, так и с точки зрения микроскопического. Энтропию можно рассматривать как *меру неупорядоченности* частиц, составляющих систему. Размерность энтропии $[S] = \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Второй закон (начало) термодинамики: *в изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.*

В самопроизвольном процессе $\Delta S > 0$; в равновесном процессе $\Delta S = 0$; в несамопроизвольном процессе $\Delta S < 0$.

Значение энтропии для простых веществ не равно нулю. С повышением температуры энтропия всегда возрастает. Возрастает она в процессах плавления, испарения, сублимации и уменьшается в процессах конденсации и кристаллизации. Энтропия возрастает при увеличении числа молекул газообразных веществ и понижается при их уменьшении.

Третий закон термодинамики

Третье начало (закон) термодинамики: *энтропия любого индивидуального вещества, существующего в виде идеального кристалла при температуре, равной абсолютному нулю, равна нулю.*

Таким образом, энтропия является единственной функцией состояния, для которой можно рассчитать абсолютное значение.

Расчет ΔS реакции: энтропия является функцией состояния, поэтому ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только значениями энтропии системы в исходном и конечном состояниях:

$$\Delta S_{\text{р-ии}}^0 = \sum i \Delta S_{298}^0(\text{конечн. прод.}) - \sum j \Delta S_{298}^0(\text{исходн. в-в}).$$

Таким образом, вероятность протекания процесса в изолированной системе определяют два фактора: энтальпийный и энтропийный. Самопроизвольному течению реакции способствует понижение энтальпии ($\Delta H < 0$) и повышение энтропии ($\Delta S > 0$).

Энергия Гиббса

Для оценки самопроизвольности процесса, протекающего при постоянной температуре и давлении, используют термодинамическую функцию, называемую **изобарно-изотермическим потенциалом** или **энергией Гиббса (G)**:

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

Изменение энергии Гиббса учитывает как энтальпийный, так и энтропийный факторы реакции и, кроме того, влияние температуры. Использовать данную функцию можно как *для изолированных*, так и для *закрытых систем*, но если процесс протекает при *постоянных температуре и давлении*.

В закрытых системах при постоянных температуре и давлении самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$).

Если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии равновесия. Из нескольких реакций, имеющих отрицательные значения ΔG , наиболее предпочтительна та, для которой значение ΔG минимально.

Расчет ΔG реакции: энергия Гиббса является функцией состояния и рассчитывается по формуле:

$$\Delta G_{\text{р-ии}}^0 = \sum i \Delta G_{298}^0(\text{конечн. прод.}) - \sum j \Delta G_{298}^0(\text{исходн. в-в}).$$

ΔG имеет размерность кДж/моль. Для простых веществ свободная энергия Гиббса равна нулю.

Рассмотрим возможность самопроизвольного протекания химической реакции в зависимости от знака энтальпийного и энтропийного членов в выражении изменения свободной энергии. Возможны четыре случая.

а) когда $\Delta H < 0$, а $\Delta S > 0$, то изменение свободной энергии всегда отрицательно $\Delta G < 0$; такие реакции самопроизвольно протекают в прямом направлении;

б) когда $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$; такие реакции в прямом направлении самопроизвольно не идут, самопроизвольно протекает обратная реакция;

в) когда как $\Delta H < 0$, так и $\Delta S < 0$; в этом случае направление самопроизвольного протекания процесса определяется температурой: при низкой температуре самопроизвольно идет прямая реакция, так как по абсолютной величине изменение энтальпии больше произведения температуры на изменение энтропии; при равновесии изменение свободной энергии равно нулю ($\Delta G = 0$), а температура, при которой система находится в равновесии, равна: $T = \Delta H / \Delta S$;

г) когда изменение $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$ направление реакции также зависит от температуры: при низкой температуре самопроизвольно будет протекать обратная реакция, а при высокой – прямая.

Это характерно для реакций диссоциации, например: $N_2O_4 = 2NO_2$. Для данной реакции $\Delta H^0_{298} = 57,3$ кДж; $\Delta S^0_{298} = 176,6$ Дж/К; $\Delta G^0_{298} = 4,7$ кДж. Температура, при которой устанавливается состояние равновесия 324,5 К, ниже этой температуры самопроизвольно протекает реакция димеризации, а выше – реакция диссоциации.

Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика – раздел химии, который изучает скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов.

Скорость химических реакций определяется изменением концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, в единицу времени:

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta C / \Delta t \quad (\text{моль} / \text{л} \cdot \text{с}),$$

где $v_{\text{ср}}$ – средняя скорость; C – молярная концентрация вещества; Δ – знак разности; t – время.

Знак (+) берется в том случае, если скорость определяется по изменению концентрации продуктов реакции; знак (–) – если скорость определяется по изменению концентрации исходных веществ.

Понятие «концентрация» применимо лишь к *гомогенной системе*, поэтому приведенное выше определение скорости может быть дано только для гомогенных реакций: газофазных или протекающих в растворах.

В *гетерогенных реакциях* взаимодействие протекает на границе раздела двух фаз. Для таких реакций скорость определяется изменением количества вещества в единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \Delta n / \Delta t \cdot S \quad (\text{моль} / \text{с} \cdot \text{м}^2),$$

где n – количество вещества; Δt – промежуток времени от t_1 до t_2 ; S – поверхности раздела фаз.

Изменение количества вещества, по которому определяют скорость химической реакции, – это внешний фактор, наблюдаемый исследователем. По сути, все процессы осуществляются на микроуровне. Для того чтобы частицы прореагировали, они, как минимум, должны столкнуться, причем столкнуться эффективно: чтобы в них разрушились или ослабли существующие связи и смогли образоваться новые. Для этого реагирующие частицы должны обладать достаточной энергией.

Минимальный избыток энергии, которым должны обладать частицы исходных веществ по сравнению со средней энергией молекул, чтобы произошло их результативное столкновение, называют энергией активации. Таким образом, на пути всех частиц, вступающих в реакцию, имеется энергетический барьер, равный энергии активации E_a . Если барьер невелик, то большинство частиц может его преодолеть, поэтому скорость реакции высокая; если энергия активации значительна, реакция протекает медленно.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций

Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, присутствия катализатора и его свойств, степени измельчения твердой фазы, от облучения квантами света и других факторов.

1. Природа реагирующих веществ. Под природой реагирующих веществ понимают природу химической связи в молекулах реагентов и ее прочность. Разрыв связей и образование

новых связей определяют величину константы скорости, и, тем самым, влияют на процесс протекания реакции.

Величина энергии активации является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции: если энергия активации мала, то скорость такой реакции большая, например, все реакции ионного обмена протекают практически мгновенно, очень велики скорости реакций с участием радикалов; если энергия активации велика, то скорость такой реакции мала, например, это многие реакции между веществами с ковалентными химическими связями, между газообразными веществами.

2. Концентрация реагирующих веществ. Количественную характеристику зависимости скорости реакции от концентрации устанавливает **закон действующих масс** (Гульдберг и Вааге, 1867г.): *скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ математическое выражение закона действующих масс имеет вид:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad \text{или} \quad v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

где v – скорость химической реакции; $[A]$, $[B]$ или C_A , C_B – молярные концентрации реагирующих веществ; a , b – стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ; k – коэффициент пропорциональности.

Подобные выражения называют **кинетическими уравнениями реакций**. Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении называют **константой скорости**. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л; k зависит от природы реагирующих веществ, температуры, способа выражения концентрации, но не зависит от величины концентрации реагирующих веществ.

Для **гетерогенных реакций концентрации твердых веществ в уравнение скорости не включаются**, так как реакция идет только на поверхности раздела фаз. Например, кинетическое уравнение реакции горения угля $C(тв) + O_2(г) = CO_2(г)$ будет иметь вид: $v = k \cdot [O_2]$.

Сумма показателей степеней концентраций реагентов в кинетическом уравнении реакции называется **порядком химической реакции**. Порядок по данному веществу (**частный порядок**) определяется как показатель степени при концентрации этого вещества. Например, общий порядок реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$ равен двум, частные порядки по водороду и по иоду равны единице, т.к. $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$.

3. Температура. Зависимость скорости реакции от температуры выражается **правилом Вант-Гоффа** (1884г.): *при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает примерно в 2 - 4 раза.* Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\Delta t/10}$$

где v_1 и v_2 – скорость реакции при t_1 и t_2 ; $\Delta t = t_2 - t_1$; γ – температурный коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °С.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса (1889г.):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

где E – энергия активации, кал/моль; Дж/моль; e – основание натурального логарифма; A – постоянная, не зависящая от температуры; R – газовая постоянная.

Влияние температуры на скорость реакции объясняется тем, что при повышении температуры резко (в геометрической прогрессии) возрастает число активных молекул.

4. Поверхность реагирующих веществ и давление. В **гетерогенных реакциях** взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз, и *чем больше площадь этой поверхности, тем выше скорость реакции.* В данном случае увеличение поверхности соприкосновения соответствует увеличению концентрации реагирующих веществ.

На скорость реакций с участием **газообразных веществ**, влияет изменение **давления**. Уменьшение или увеличение давления приводит к соответствующим изменениям объема, а поскольку количества веществ при этом не изменяются, будут изменяться концентрации реагирующих веществ.

5. Катализ. Одним из методов ускорения химической реакции является катализ, который осуществляется при помощи введения катализаторов, увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в результате ее протекания. Механизм действия катализатора сводится к уменьшению энергии активации реакции, т.е. к уменьшению разности между средней энергией активных молекул и средней энергией молекул исходных веществ. Скорость химической реакции при этом увеличивается. Как правило, термин «*катализатор*» применяют к тем веществам, которые увеличивают скорость химической реакции. Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называют *ингибиторами*.

Катализаторы принимают самое непосредственное участие в процессе, но по окончании его могут быть выделены из реакционной смеси в исходном количестве. Для катализаторов характерна *селективность*, т.е. способность влиять на протекание реакции в определенном направлении, поэтому из одних и тех же исходных веществ могут быть получены различные продукты в зависимости от используемого катализатора.

Особое место занимают биокатализаторы – *ферменты*, представляющие собой белки. Ферменты оказывают влияние на скорости строго определенных реакций, т.е. обладают очень высокой селективностью. Ферменты ускоряют реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При повышенной температуре они теряют свою активность, так как происходит денатурация белков.

Различают два типа катализа: *гомогенный катализ*, когда катализатор и исходные вещества находятся в одной фазе, и *гетерогенный*, когда катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах, т.е. реакции протекают на поверхности катализатора. Катализатор не влияет на состояние равновесия в системе, а лишь изменяет скорость, с которой достигается это состояние. Это следует из того, что равновесию отвечает минимум изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), и константа равновесия имеет одинаковое значение, как в присутствии катализатора, так и без него.

Химическое равновесие

Все химические реакции с точки зрения обратимости можно разделить на обратимые и необратимые. **Обратимыми** называются реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях; **необратимыми** – реакции, протекающие практически до конца в одном направлении.

Признаками *практической необратимости* реакций являются:

- 1) выделение газа: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
- 2) выпадение осадка: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaCl}$;
- 3) образование мало диссоциирующего вещества (слабого электролита):
 $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) выделение большого количества энергии:
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + Q$ (реакция протекает со взрывом).

Большинство химических процессов являются обратимыми, т.е. при одних и тех же условиях протекают прямая и обратная реакции. Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют **химическим равновесием**. Необходимым признаком химического (термодинамического) равновесия системы является неизменность её состояния во времени при заданных внешних условиях. Химическое равновесие носит динамический характер: какое количество исходных веществ вступает в реакцию, такое же образуется в результате обратной реакции. Система стремится к минимуму свободной энергии, который наблюдается в состоянии равновесия. Химические равновесия чаще всего изучаются при постоянном давлении и температуре.

Каждое подвижное химическое равновесие характеризуется своей константой – **константой равновесия K_p** . Для системы $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

скорость прямой реакции: $v_{np} = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b$;
 скорость обратной реакции: $v_{обp} = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d$.

Применяя закон действующих масс к прямой и обратной реакциям обратимого процесса получают выражение для расчета константы химического равновесия:

$$K_p = k_1/k_2 = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b ,$$

где K_p – константа химического равновесия (зависит от природы веществ, температуры и давления); $[A],[B],[M],[D]$ – равновесные молярные концентрации реагирующих веществ, моль/л; a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ.

В состоянии равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ постоянно, причем концентрация каждого вещества взята в степени, равной числу молей вещества, участвующих в реакции.

Величина константы химического равновесия характеризует полноту протекания обратной реакции. Чем больше величина K_p , тем глубже протекает реакция, т. е. тем больше образуется продуктов реакции.

Например, для системы $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$ константы химического равновесия равна: $K_p = [NO_2]^2 / [NO]^2 [O_2]$.

В случае *гетерогенных реакций* в выражение для константы равновесия входят только концентрации тех веществ, которые находятся в газовой фазе. Например, для реакции $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ константа равновесия имеет вид: $K_p = [CO]^2 / [CO_2]$.

Для реакций, протекающих между газообразными веществами, константа равновесия может быть выражена и через парциальные давления реагирующих веществ. В общем случае константа равновесия K_p должна быть выражена через *активности a* реагирующих веществ. Для *идеальных* растворов коэффициенты активности равны единице, активности будут равны молярным концентрациям. Константа равновесия K_p химической реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса уравнением:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p.$$

Факторы, влияющие на константу равновесия: основным фактором, влияющим на константу равновесия, является *природа реагирующих веществ*, прочность химических связей в соединениях. Другим фактором, определяющим значение константы равновесия, служит *температура*. *Зависимость* константы равновесия от температуры выражается уравнением:

$$\ln K_p = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

Константа равновесия не зависит от парциальных давлений и концентраций реагирующих веществ. Их изменение влияет только на смещение положения равновесия и степень превращения веществ. *Степень превращения* вещества – отношение количества вещества в равновесной смеси к исходному количеству этого вещества.

Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия сохраняется сколь угодно долго при неизменных условиях — температуре, давлении, концентрации. Любое изменение этих условий нарушает состояние химического равновесия, так как нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, но через некоторый промежуток времени устанавливается новое состояние равновесия. Переход системы из одного равновесного состояния в другое в результате изменения условий называется **смещением или сдвигом химического равновесия**.

Общим принципом смещения положения равновесия в системе является **принцип Ле-Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.*

На смещение химического равновесия влияют следующие факторы:

а) *изменение концентраций реагирующих веществ*: при повышении концентрации одного из веществ химическое равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества, т.е. при увеличении концентрации исходных веществ химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции и наоборот;

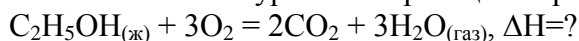
б) *изменение давления* (для реакций в газовой фазе): при увеличении давления химическое равновесие в системе сместится в сторону той реакции, в результате которой уменьшается объем системы (для реакций, протекающих с участием газообразных веществ – в сторону той реакции, которая ведет к образованию меньших количеств (объемов) газообразных веществ);

в) *изменение температуры*: при повышении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($-Q$); при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции ($+Q$).

Примеры решения типовых задач

Задача 1. Вычислите теплоту сгорания этилового спирта C_2H_5OH .

Решение: уравнение реакции горения этилового спирта имеет вид:



$$\Delta H_{p-ии} = (2 \Delta H^0_{298}(CO_2) + \Delta H^0_{298}(H_2O_{(газ)})) - \Delta H^0_{298}(C_2H_5OH_{(ж)});$$

$$\Delta H_{p-ии} = 2(-393,51) + 3(-241,84) - (-277,63) = -1234,91 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления кремния, протекающей по уравнению: $Si_{(т)} + 2H_2O_{(ж)} = SiO_{2(к)} + 2H_{2(г)}$, по стандартным теплотам образования веществ.

Решение: находим стандартные теплоты образования веществ (см. приложение):

$$\Delta H^0_{298}(SiO_{2(к)}) = -859,3 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0_{298}(H_2O_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль.}$$

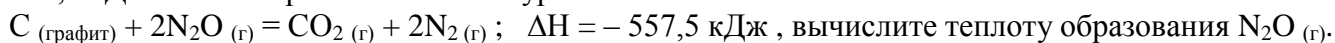
Тепловой эффект реакции ΔH^0_{298} рассчитываем по уравнению первого следствия из закона Гесса:

$$\Delta H^0_{p-ии} = \sum i \Delta H^0_{298}(\text{конечн. прод.}) - \sum j \Delta H^0_{298}(\text{исходн. в-в}).$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ равны нулю, находим тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^0_{p-ии} = \Delta H^0_{298}(SiO_{2(к)}) - 2\Delta H^0_{298}(H_2O_{(ж)}) = -859,3 - 2(-285,8) = -287,7 \text{ кДж.}$$

Задача 3. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода $\Delta H^0_{298} = -393,5$ кДж/моль и термохимического уравнения:



Решение: тепловой эффект реакции ΔH^0_{298} реакции равен:

$$\Delta H^0_{p-ии} = \sum i \Delta H^0_{298}(\text{конечн. прод.}) - \sum j \Delta H^0_{298}(\text{исходн. в-в});$$

$$\Delta H^0_{p-ии} = (\Delta H^0_{298}(CO_2_{(г)}) + 2\Delta H^0_{298}(N_{2(г)})) - (\Delta H^0_{298} C_{\text{(графит)}}) + 2\Delta H^0_{298} N_2O_{(г)}, \text{ отсюда: } \Delta H^0_{p-ии} = \Delta H^0_{298}(CO_2_{(г)}) - 2\Delta H^0_{298} N_2O_{(г)}, \text{ т.к. } \Delta H^0_{298} \text{ простых веществ равны нулю.}$$

Вычисляем теплоту образования $N_2O_{(г)}$:

$$\Delta H^0_{298} N_2O = (\Delta H^0_{298}(CO_2_{(г)}) - \Delta H^0_{p-ии}) / 2 = ((-393,5) - (-557,5)) / 2 = 82 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 4. Вычислите ΔG^0_{298} для реакции протекающей по уравнению: $TiO_{2(к)} + 2C_{(к)} = Ti_{(к)} + 2CO_{(г)}$, если известно, что $\Delta H^0_{298} = 718$ кДж, $\Delta S = 365$ Дж/К. Возможно ли протекание данной реакции в стандартных условиях?

Решение: Изменение изобарно-изотермического потенциала определяется по уравнению:

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

$\Delta G^0_{p-ии} = 718 - 298 \cdot 365 \cdot 10^{-3} = 609,2$ кДж. Знак ΔG^0 показывает направление самопроизвольного протекания реакции; $\Delta G^0_{p-ии} > 0$, поэтому в стандартных условиях данная реакция самопроизвольно протекать не будет.

Задача 5. Определите температуру, при которой находится в равновесии система: $NH_3_{(г)} + HCl_{(г)} \leftrightarrow NH_4Cl_{(к)}$.

Решение: изменение изобарно-изотермического потенциала определяется по уравнению:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, т.к. при равновесии изменение свободной энергии равно нулю ($\Delta G = 0$), то температура, при которой система находится в равновесии, равна $T = \Delta H / \Delta S$.

Определяем тепловой эффект в реакции образования хлорида аммония из газообразных аммиака и хлористого водорода по уравнению первого следствия из закона Гесса:

$\Delta H^0_{p-ии} = \Delta H^0_{298}(NH_4Cl_{(к)}) - (\Delta H^0_{298}(NH_3_{(г)}) + \Delta H^0_{298}(HCl_{(г)}))$ (стандартные теплоты образования веществ см. приложение);

$$\Delta H^0_{p-ии} = -315,4 - (-92,3) - (-46,2) = -176,9 \text{ кДж.}$$

Определяем энтропию реакции:

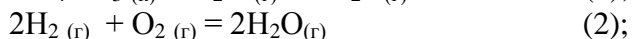
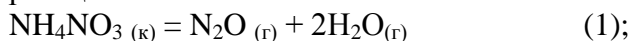
$$\Delta S^0_{p-ии} = \Delta S^0_{298}(NH_4Cl_{(к)}) - (\Delta S^0_{298}(NH_3_{(г)}) + \Delta S^0_{298}(HCl_{(г)}));$$

$$\Delta S^0_{p-ии} = 94,6 - 192,5 - 186,7 = -284,6 \text{ Дж или } -284,6 \cdot 10^{-3} \text{ кДж.}$$

Температура, при которой система находится в равновесии:

$$T = \Delta H / \Delta S = -176,9 / -284,6 \cdot 10^{-3} = 621,6 \text{ К.}$$

Задача 6. Не производя вычислений, определить знак изменения энтропии в следующих реакциях:



Решение: в реакции (1) 1 моль вещества в кристаллическом состоянии образует 3 моля газов, следовательно, $\Delta S_1 > 0$. В реакциях (2) и (3) уменьшается как общее число молей, так и

число молей газообразных веществ, так что $\Delta S_2 < 0$ и $\Delta S_3 > 0$. При этом ΔS_3 имеет более отрицательное значение, чем ΔS_2 , так как $\Delta S_2(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) < \Delta S_3(\text{H}_2\text{O}_{(г)})$.

Задача 7. Определить знаки ΔH , ΔS , ΔG для реакции:

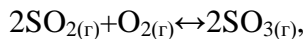
$\text{AB}_{(к)} + \text{B}_{2(г)} = \text{AB}_{3(к)}$, протекающей при температуре 298 К в прямом направлении. Как будет изменяться значение ΔG с ростом температуры?

Решение: самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для нее $\Delta G < 0$. В результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причем расходуется газ B_2 , а образуется кристаллическое вещество AB_3 ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т. е. для рассматриваемой реакции $\Delta S < 0$. Таким образом, в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ величина ΔG – отрицательна, а второй член правой части уравнения ($-T\Delta S$) положителен. Это возможно только в том случае, если $\Delta H < 0$. С ростом температуры положительное значение члена $-T\Delta S$ в уравнении возрастает, так что величина ΔG будет становиться менее отрицательной.

Задача 8. Во сколько раз изменится скорость реакции при понижении температуры от 40°C до 20°C , если температурный коэффициент равен 2,5?

Решение: если некоторая химическая реакция имеет $\gamma = 2,5$, а температура меняется от 40°C до 20°C , то изменение скорости реакции можно рассчитать по формуле: $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta T/10}$; $v_2/v_1 = 2,5^{40-20/10} = 2,5^{2,0} = 6,25$. Скорость реакции уменьшится в 6,25.

Задача 9. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



а) если объем газовой смеси уменьшить в 4 раза;

б) если давление в системе увеличить в 2 раза?

Решение: запишем выражение закона действующих масс для скорости прямой и скорости обратной реакции:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]; \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{SO}_3]^2.$$

а) Уменьшение объема газовой смеси в 4 раза равносильно увеличению концентрации реагентов в 4 раза, поэтому после уменьшения объема скорость прямой ($v'_{\text{пр}}$) и скорость обратной ($v'_{\text{обр}}$) реакций будут равны

$$v'_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}(4[\text{SO}_2])^2[4\text{O}_2] = 64k_{\text{пр}}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2];$$

$$v'_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}(4[\text{SO}_3])^2 = 16k_{\text{обр}}[\text{SO}_3]^2;$$

отсюда: $v'_{\text{пр}}/v_{\text{пр}} = 64$ и $v'_{\text{обр}}/v_{\text{обр}} = 16$, то есть скорость прямой реакции увеличится в 64 раза, а скорость обратной реакции увеличится только в 16 раз.

б) Увеличение давления в 2 раза равносильно увеличению концентрации веществ в 2 раза:

$$v'_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}(2[\text{SO}_2])^2[2\text{O}_2] = 8k_{\text{пр}}[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2];$$

$$v'_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}(2[\text{SO}_3])^2 = 4k_{\text{обр}}[\text{SO}_3]^2;$$

отсюда, при увеличении давления в 2 раза скорость прямой реакции увеличится в 8 раз, а скорость обратной реакции увеличится в 4 раза.

Задача 10. Предскажите условия, при которых равновесие обратимой реакции: $\text{CaCO}_{3(т)} \leftrightarrow \text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$; $\Delta H = -177,99$ кДж, сместится в сторону протекания прямой реакции.

Решение: согласно правилу Ле Шателье, если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие путем изменения термодинамических параметров (температуры, давления, концентрации), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Рассмотрим влияние температуры на положение равновесия в данной системе: изменение энтальпии данной системы $\Delta H > 0$, следовательно, прямая реакция является эндотермической ($-Q$), поэтому повышение температуры будет способствовать ее протеканию, и равновесие реакции сместится в сторону разложения CaCO_3 .

Давление оказывает влияние на равновесие обратимой реакции в том случае, когда в результате ее протекания изменяется число молей газообразных веществ. В левой части уравнения реакции газообразные вещества отсутствуют, в правой части имеется 1 моль CO_2 . Изменение числа молей газообразных веществ Δn в результате протекания прямой реакции равно: $\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0 = 1$, это означает, что прямая реакция протекает с увеличением объема газообразных веществ, поэтому ее протеканию будет благоприятствовать понижение давления в системе.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции описывается законом действующих масс: $v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}$; $v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{CO}_2]$.

Концентрации твердых веществ (CaCO_3 и CaO) не входят в выражение для расчета скоростей прямой и обратной реакции, так как они изменяются незначительно, и это изменение включено в соответствующую константу скорости.

Таким образом, сместить равновесие в сторону протекания прямой реакции можно только снижением скорости обратной реакции, то есть уменьшением концентрации CO_2 путем вывода его из сферы реакции. Катализатор в равной степени изменяет скорость обеих противоположных реакций, поэтому не оказывает влияния на смещение равновесия.

Задача 11. В системе $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} = \text{C}_{(\text{г})}$ равновесные концентрации равны: $[\text{A}]_{\text{равн}} = 0,06$ моль/л; $[\text{B}]_{\text{равн}} = 0,12$ моль/л; $[\text{C}]_{\text{равн}} = 0,216$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение: константа равновесия данной реакции выражается уравнением: $K = [\text{C}] / [\text{A}] \cdot [\text{B}]^2$. Подставляя в него данные задачи, получаем: $K = 0,216 / (0,06 \cdot (0,12)^2) = 2,5$.

Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля А и 2 молей В образуется 1 моль С. Поскольку по условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моля вещества С, то при этом было израсходовано 0,216 моля вещества А и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моля вещества В.

Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$[\text{A}_0] = 0,06 + 0,216 = 0,276$ моль/л; $[\text{B}_0] = 0,12 + 0,432 = 0,552$ моль/л.

Задача 12. В закрытом сосуде смешано 8 молей SO_2 и 4 моля O_2 . Реакция протекает при постоянной температуре. К моменту наступления равновесия в реакцию вступает 80% первоначального количества SO_2 . Определите давление газовой смеси при равновесии, если исходное давление составляло 300 кПа.

Решение: уравнение протекающей реакции: $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$.

Согласно условию задачи, в реакцию вступило 80%, т. е. из 6,4 моля SO_2 осталось неизрасходованным 1,6 моля SO_2 . По уравнению реакции на каждые 2 моля SO_2 расходуется 1 моль O_2 , причем образуется 2 моля SO_3 .

Следовательно, на 6,4 моля SO_2 в реакцию вступило 3,2 моля O_2 и образовалось 6,4 моля SO_3 ; осталось неизрасходованным $4 - 3,2 = 0,8$ моля O_2 .

Таким образом, общее число молей газов составляло до протекания реакции $8 + 4 = 12$ молей, а после достижения равновесия $1,6 + 0,8 + 6,4 = 8,8$ моля.

В закрытом сосуде при постоянной температуре давление газовой смеси пропорционально общему количеству составляющих ее газов.

Следовательно, давление (Р) при равновесии определится из пропорции: $12 : 8,8 = 300 : P$, откуда $P = 8,8 \cdot 300 / 12 = 220$ кПа.

Задача 13. При некоторой температуре константа диссоциации иодоводорода на простые вещества равна $6,25 \cdot 10^{-2}$. Какой процент HI диссоциирует при этой температуре?

Решение: уравнение реакции диссоциации HI : $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$. Обозначим начальную концентрацию HI через С (моль/л). Если к моменту наступления равновесия из каждых С молей иодоводорода диссоциировало х молей, то при этом, согласно уравнению реакции, образовалось 0,5х моля H_2 и 0,5х моля I_2 .

Таким образом, равновесные концентрации составляют:

$[\text{HI}] = (C - x)$ моль/л; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5x$ моль/л.

Подставим эти значения в выражение константы равновесия реакции: $K = [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] / [\text{HI}]^2$; $6,25 \cdot 10^{-2} = 0,5x \cdot 0,5x / (C - x)^2$.

Извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень, получим:

$0,25 = 0,5x / (C - x)$, откуда $x = 0,333C$, т.о. к моменту наступления равновесия диссоциировало 33,3% исходного количества иодоводорода.

Контрольная работа № 2

Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимия. Коррозия металлов

Тема 7. Окислительно-восстановительные реакции. Электрохимические процессы. Сущность процессов окисления-восстановления. Важнейшие восстановители и окислители. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Гальванический элемент. Электродные потенциалы. ЭДС и ее измерение. Стандартный водородный электрод. Водородная шкала потенциалов. Уравнение Нернста. Электролиз. Закон Фарадея

Целевая установка. Изучив данную тему, курсант должен знать: важнейшие восстановители, окислители. Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Гальванический элемент. Электродные потенциалы. ЭДС и ее измерение. Стандартный водородный электрод. Водородная шкала потенциалов. Уравнение Нернста. Электролиз. Закон Фарадея.

Контрольные вопросы

1. Восстановители. Окислители. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
2. Гальванический элемент. Электродные потенциалы.
3. Стандартный водородный электрод. Водородная шкала потенциалов.
4. Ионоселективные электроды.
5. Электролиз. Закон Фарадея.
6. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем, и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений, расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:
7. $\text{PbS} + \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
8. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[\text{Zn}^{2+}] = 0,001$ моль/л?

Тема 8. Коррозия. Основные виды коррозии. Методы защиты металлов и сплавов от коррозии.

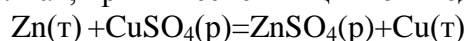
Целевая установка. Изучив данную тему, курсант должен знать: основные виды коррозии. Методы защиты металлов и сплавов от коррозии.

Контрольные вопросы

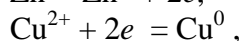
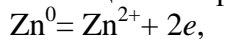
1. Коррозия. Основные виды коррозии.
2. Методы защиты металлов и сплавов от коррозии.
3. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в обоих случаях?
4. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

Реакции, протекающие с изменением степеней окисления химических элементов (окислительно-восстановительные реакции).

Протекание химических реакций в целом обусловлено обменом частицами между реагирующими веществами. Часто обмен сопровождается переходом электронов от одной частицы к другой. Так, при вытеснении цинком меди в растворе сульфата меди (II):



электроны от атомов цинка переходят к ионам меди:



или суммарно: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$.

Процесс потери электронов частицей называют **окислением**, а процесс приобретения электронов – **восстановлением**. Окисление и восстановление протекают одновременно, поэтому

взаимодействия, сопровождающиеся переходом электронов от одних частиц к другим, называют *окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)*.

Для удобства описания ОВР используют понятие *степени окисления* – величины, численно равной формальному заряду, который приобретает элемент, исходя из предположения, что все электроны каждой из его связи перешли к более электроотрицательному атому данного соединения. Протекание ОВР сопровождается изменением степеней окисления элементов участвующих в реакции веществ. При восстановлении степень окисления элемента уменьшается, при окислении – увеличивается. Вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления, называют *окислителем*; вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления, называют *восстановителем*.

Степень окисления элемента в соединении определяют в соответствии со следующими правилами:

- 1) степень окисления элемента в простом веществе равна нулю;
- 2) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю;
- 3) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе, а также степень окисления элемента в простом одноатомном ионе равна заряду иона;
- 4) отрицательную степень окисления проявляют в соединении атомы элемента, имеющего наибольшую электроотрицательность;
- 5) максимально возможная (положительная) степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Ряд элементов в соединениях проявляют постоянную степень окисления:
 - 1) фтор, имеющий наивысшую среди элементов электроотрицательность, во всех соединениях имеет степень окисления -1 ;
 - 2) водород в соединениях проявляет степень окисления $+1$, кроме гидридов металлов (-1);
 - 3) металлы IA подгруппы во всех соединениях имеют степень окисления $+1$;
 - 4) металлы IIA подгруппы, а также цинк и кадмий во всех соединениях имеют степень окисления $+2$;
 - 5) степень окисления алюминия в соединениях $+3$;
 - 6) степень окисления кислорода в соединениях равна -2 , за исключением соединений, в которых кислород присутствует в виде молекулярных ионов: O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , O_3^- , а также фторидов O_xF_2 .

Степени окисления атомов элементов в соединении записывают над символом данного элемента, указывая вначале знак степени окисления, а затем ее численное значение, например, $K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}$, в отличие от заряда иона, который записывают справа, указывая вначале зарядовое число, а затем знак: Fe^{2+} , SO_4^{2-} .

Окислительно-восстановительные свойства атомов различных элементов проявляются в зависимости от многих факторов, важнейшие из которых – электронное строение элемента, его степень окисления в веществе, характер свойств других участников реакции.

Соединения, в состав которых входят атомы элементов в своей максимальной (положительной) степени окисления, например, $K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}$, $K_2^{+1}Cr^{+6}_2O_7^{-2}$, $H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$, $Pb^{+4}O_2^{-2}$, могут только восстанавливаться, выступая в качестве окислителей.

Соединения, содержащие элементы в их минимальной степени окисления, например, N^3H_3 , H_2S^{-2} , H^{+1} , могут только окисляться и выступать в качестве восстановителей.

Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, например $H^{+1}N^{+3}O_2$, $H_2O_2^{-1}$, S^0 , I_2^0 , $Cr^{+3}Cl_3$, $Mn^{+4}O_2^{-2}$, обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*. В зависимости от партнера по реакции, такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны. Состав продуктов восстановления и окисления также зависит от многих факторов, в том числе среды, в которой протекает химическая реакция, концентрации реагентов, активности партнера по окислительно-восстановительному процессу. Чтобы составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, необходимо знать, как изменяются степени окисления элементов, в какие другие соединения переходят окислитель и восстановитель.

Классификация окислительно-восстановительных реакций. Различают четыре типа окислительно-восстановительных реакций.

1. *Межмолекулярные* – реакции, в которых окислитель и восстановитель – разные вещества: $Zn^0 + Cu^{+2}SO_4 = Zn^{+2}SO_4 + Cu^0$.

2. При термическом разложении сложных соединений, в состав которых входят окислитель и восстановитель в виде атомов разных элементов, происходят окислительно-восстановительные реакции, называемые *внутримолекулярными*: $(N^{-3}H_4)_2Cr^{+6}_2O_7 = N_2^0 \uparrow + Cr^{+3}_2O_3 + 4H_2O$.

3. Реакции *диспропорционирования* могут происходить, если соединения, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, попадают в условия, где они оказываются неустойчивыми (например, при повышенной температуре). Степень окисления этого элемента и повышается и понижается: $2H_2O_2^{-1} = O_2^0 \uparrow + 2H_2O^{-2}$.

4. Реакции *контрпропорционирования* – это процессы взаимодействия окислителя и восстановителя, в состав которых входит один и тот же элемент в разных степенях окисления. В результате продуктом окисления и продуктом восстановления является вещество с промежуточной степенью окисления атомов данного элемента:



Существуют также реакции смешанного типа. Например, к внутримолекулярной реакции контрпропорционирования относится реакция разложения нитрата аммония: $N^{-3}H_4 N^{+5}O_3 = N^{+1}_2O + 2H_2O$.

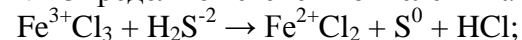
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций наиболее часто используют метод электронного баланса и метод электронно-ионных полуреакций.

Метод электронного баланса обычно используют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами и в расплавах. Последовательность операций следующая:

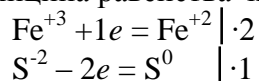
1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде:



2. Определяют степени окисления атомов, меняющих ее в процессе реакции:



3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем; составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов:



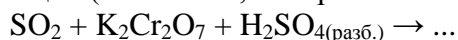
4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно-восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты: $2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + S + HCl$.

5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции:

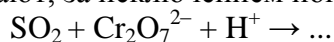


Метод электронно-ионных полуреакций применяют при составлении уравнений реакций, протекающих в водном растворе, а также реакций с участием веществ, в которых трудно определить степени окисления элементов. Согласно этому методу выделяют следующие главные этапы составления уравнения реакций:

1. Записывают общую молекулярную схему процесса с указанием восстановителя, окислителя и среды, в которой протекает реакция (кислотная, нейтральная или щелочная). Например:



2. Учитывая диссоциацию электролитов в водном растворе, данную схему представляют в виде молекулярно-ионного взаимодействия. Ионы, степени окисления атомов которых не изменяются, в схеме не указывают, за исключением ионов H^+ и OH^- :

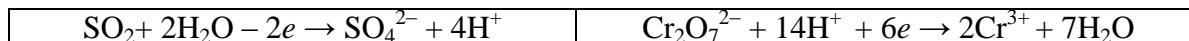


3. Определяют степени окисления восстановителя и окислителя, а также продуктов их взаимодействия:

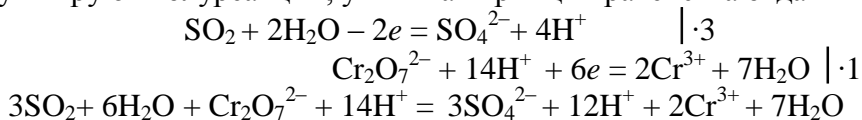
окисление восстановителя: $S^{+4}O_2 \rightarrow (S^{+6}O_4)^{2-}$	восстановление окислителя: $(Cr^{+6}_2O_7)^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
---	--

4. Записывают материальный баланс полуреакции окисления и восстановления:

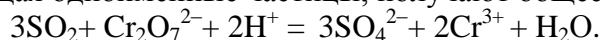
окисление восстановителя:	восстановление окислителя:
---------------------------	----------------------------



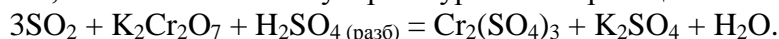
5. Суммируют полуреакции, учитывая принцип равенства отданных и принятых электронов:



сокращая одноименные частицы, получают общее ионно-молекулярное уравнение:



6. Добавляют ионы, не участвовавшие в процессе окисления-восстановления, уравнивают их количества слева и справа, записывают молекулярное уравнение реакции:



При составлении материального баланса полуреакций окисления и восстановления, когда изменяется число атомов кислорода, входящих в состав частиц окислителя и восстановителя, следует учитывать, что в водных растворах связывание или присоединение кислорода происходит с участием молекул воды и ионов среды.

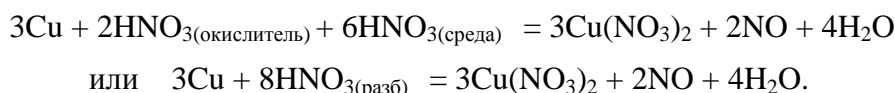
В процессе окисления на один атом кислорода, присоединяющийся к частице восстановителя, в кислотной и нейтральной средах расходуется одна молекула воды и образуются два иона H^+ ; в щелочной среде расходуются два гидроксид-иона OH^- и образуется одна молекула воды.

В процессе восстановления для связывания одного атома кислорода частицы окислителя в кислотной среде расходуются два иона H^+ и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной средах расходуется одна молекула H_2O и образуются два иона OH^- .

Баланс атомов кислорода в окислительно-восстановительных реакциях

число атомов кислорода в исходных веществах	среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
избыток	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$
недостаток	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

При составлении уравнений следует учитывать, что окислитель (или восстановитель) могут расходоваться не только в основной окислительно-восстановительной реакции, но и при связывании образующихся продуктов реакции, т.е. выступать в роли среды и солеобразователя. Примером, когда роль среды играет окислитель, служит реакция окисления металла в азотной кислоте:



Примером, когда восстановитель является средой, в которой протекает реакция, служит реакция окисления соляной кислоты дихроматом калия: $6\text{HCl}(\text{вос-тель}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{HCl}(\text{среда}) = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$

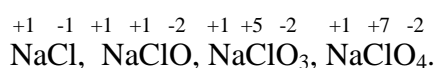


При расчете количественных, массовых и объемных соотношений участников окислительно-восстановительных реакций, используют основные стехиометрические законы химии, и, в частности, закон эквивалентов, учитывая, что *число эквивалентности* окислителя равно числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя, а число эквивалентности восстановителя равно числу электронов, которые отдает одна формульная единица восстановителя.

Примеры решения типовых задач

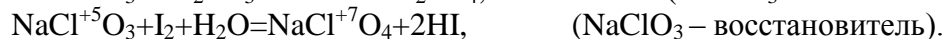
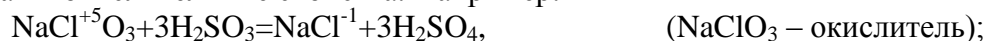
Задача 1. Определите степень окисления хлора в соединениях NaCl , NaClO , NaClO_3 , NaClO_4 и объясните, какое из них является только окислителем, только восстановителем, а какие могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение: вычислим степень окисления хлора в этих соединениях, исходя из электронейтральности молекулы и зная, что степень окисления кислорода равна -2 , а натрия $+1$:



Вещество выполняет только восстановительную функцию, то есть является безусловным восстановителем в том случае, когда его молекула содержит атом, находящийся в низшей степени окисления, и возможен только процесс отдачи электронов. Для неметаллов минимальное значение степени окисления соответствует числу электронов, недостающих до завершения внешнего энергетического уровня, со знаком «минус»: $8 - N$, где N – номер группы периодической системы, в которой находится этот элемент. Для хлора минимальная степень окисления равна -1 , поэтому это вещество может проявлять только восстановительные свойства за счет атома хлора.

Атом элемента в высшей степени окисления способен только присоединять электроны и является только окислителем. Максимальная степень окисления равна общему числу валентных электронов со знаком «+» или, в общем виде, « $+N$ ». Для хлора значение максимальной степени окисления соответствует $+7$. Поэтому NaClO_4 может проявлять только окислительные свойства. Соединения NaClO_3 и NaClO содержат атомы хлора в промежуточных степенях окисления ($+5$ и $+1$ соответственно), поэтому в зависимости от условий они могут проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Например:

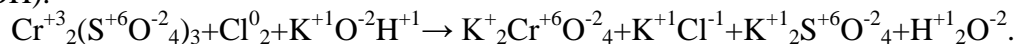


Задача 2. С помощью метода электронного баланса расставьте коэффициенты в уравнении окислительно-восстановительной реакции:

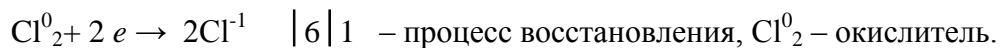


Определите окислитель и восстановитель, запишите процессы окисления и восстановления.

Решение: определим степени окисления атомов всех элементов, входящих в состав молекул реагирующих веществ; обратите внимание, что реакция протекает в щелочной среде (KOH).



Выпишем атомы элементов, изменивших свои степени окисления, и определим число отданных и присоединённых электронов:



Полученные коэффициенты расставляем в уравнении перед соответствующими молекулами, а остальные коэффициенты подбираем обычным способом, исходя из равенства количества атомов в левой и правой частях. В последнюю очередь проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения:



РЕЦЕНЗИЯ

на методические указания к выполнению контрольных работ

по дисциплине «Общая химия»

для направления подготовки 15.03.02

Технологические машины и оборудование

Методические указания к выполнению контрольных работ составлены в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки (специальности) 15.03.02 Технологические машины и оборудование (уровень «бакалавр»), утвержденным приказом Министра образования и науки РФ № 1170 от 20.10.2015 г., учебным планом, одобренным Ученым советом ФГБОУ ВО «МГТУ» (протокол № 8 от 27.03.2020 г.) и утвержденным ректором.

Методические указания содержат общие организационно-методические указания, тематический план, список рекомендуемой литературы, вопросы и задания для самопроверки по каждой теме дисциплины и примеры решения задач.

Рекомендую методические указания к использованию при выполнении контрольных работ по дисциплине «Общая химия» для направления подготовки 15.03.02 Технологические машины и оборудование.

Профессор кафедры химии

Петрова Л.А.
