

"Не навреди"

(о ВУЗовских последствиях школьного курса химии)

Г.А.Цирлина

кафедра электрохимии Химфака МГУ

tsir@elch.chem.msu.ru

- **равновесие и отклонения от него**
 - «ряд напряжения металлов» и химическая термодинамика;
 - реакция серебряного зеркала и химическая кинетика;
- как наглядно соединить препаративную и физическую химию?
- зачем именно имеет смысл учить школьников химии, и какой?

Речь пойдет об очень небольшой части школьной программы!

Из «ПРИМЕРНОЙ ПРОГРАММЫ ОСНОВНОГО ОБЩЕГО ОБРАЗОВАНИЯ ПО ХИМИИ

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ (15 час).

Химическая реакция. Уравнение и схема химической реакции. **Условия и признаки химических реакций**. Сохранение массы веществ при химических реакциях.

Классификация химических реакций по различным признакам: числу и составу исходных и полученных веществ; **изменению степеней окисления** химических элементов; поглощению или выделению энергии. *Понятие о скорости химических реакций. Катализаторы.*

Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация кислот, щелочей и солей в водных растворах. Ионы. Катионы и анионы. Реакции ионного обмена.

Окислительно-восстановительные реакции. Окислитель и восстановитель.

Беда 1: нет общего понятия равновесия

Беда 2: нет количественных соотношений

(а вне «профильной» программы их и быть не может)

Беда 3: классификация «раньше времени»

(не по ключевому признаку)

Для примера возьмем вот этот источник:

В. В. Еремин, Н. Е. Кузьменко, А. А. Дроздов, В. В. Лунин (9 класс)

Глава 2. Электролитическая диссоциация

§ 11. Электролиты и неэлектролиты. Электролитическая диссоциация	46
§ 12. Диссоциация кислот, оснований и солей	52
§ 13. Сильные и слабые электролиты	59
§ 14. Кислотность среды. Водородный показатель	64
§ 15. Реакции ионного обмена и условия их протекания	70
§ 16. Гидролиз солей	76

Глава 3. Окислительно-восстановительные реакции

§ 17. Окисление и восстановление	83
§ 18. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Электронный баланс	91
§ 19. Типичные окислители и восстановители. Определение продуктов окислительно-восстановительных реакций	96
§ 20. Химические источники тока. Электрохимический ряд напряжений металлов	105
§ 21. Электролиз расплавов и растворов	110
§ 22. Практически важные окислительно-восстановительные реакции	117

Интерактивную доску хорошо использовать в темах, не требующих больших записей на доске, вместе с тем трудно усваиваемых. Например, химическое равновесие и условия его смещения.

В.Ф. Кревская

Электролитическая диссоциация – установление ионного равновесия в объеме раствора

Поэтому **это обратимый процесс** как для сильных, так и для слабых электролитов (тут неточность на стр. 53-55, Еремин и др., 9 класс)

Как и для любого равновесия, для диссоциации можно определить термодинамическую константу – она опишет, в том числе, и степень диссоциации α , **зависящую от концентрации**.

Если есть константа, то деление на сильные и слабые (да еще и «средние»!) электролиты не надо абсолютизировать.

Вот если бы ввести активность.... Это можно сделать не единственным способом, например:



**Сванте Аррениус
(1859-1927)**

Нобелевская премия по химии 1903 г.:

- спонтанная диссоциация при растворении
- неполная диссоциация
- **применимость закона действующих масс**

Например, как во времена Аррениуса – по итогам экспериментальных наблюдений:

- осмотическое давление
- **давление пара над раствором**
- **крио- и эбулиоскопия**
- тепловой эффект нейтрализации
- кислотно-основной катализ и электропроводность

А можно ее и не вводить, как делал Оствальд при записи своего «закона разведения»:

Кажущиеся
(«концентрационные»)
константы равновесия:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha};$$
$$K_B = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

А потом, дойдя до изучения pH (раз уж все равно есть в программе!) – показать где не работает этот подход:

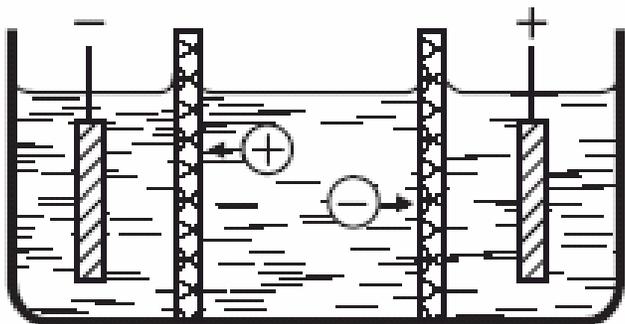
pH 1 M NaOH ≠ 14 !!!!!

Анион, катион - анод, катод

Методические рекомендации учителю: В учебнике используется определение электродов, принятое в электрохимии: катодом называют электрод, на котором происходит восстановление, а анодом – электрод, на котором происходит окисление. **ОК** Поэтому в гальваническом элементе катод **положителен**, а в электролизере **имеет отрицательный знак Ой!** . При работе со слабо подготовленными учащимися названия электродов в гальваническом элементе произносить не следует, а катод и анод называть только в электролизе исходя из заряда ионов (катионы – положительно заряжены, движутся к отрицательному электроду – катоду) **О-о-ой!!!**.

Ой! – знак может иметь величина: тока, заряда иона, заряда поверхности, а также **потенциала электрода** (но про это отдельный разговор!)

О-о-ой!!! – определение катионов и анионов не связано ни с какими электродами, это просто история названий



Знак ТОКА определяет направление миграции ионов – это неравновесная ситуация.

Прямолинейное (массовое!) рассуждение: **анион не движется к катоду, значит он не может восстанавливаться – не правда!!!**

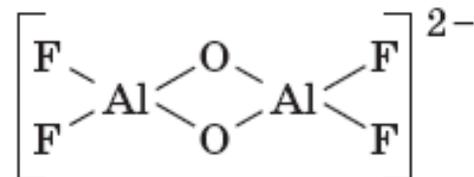
Анион МОЖЕТ восстанавливаться на катоде!!! – металлы во многих индустриальных процессах выделяются на катоде именно из анионов!

Цианидные электролиты
золочения: $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$



1. Отрицательный (катодный) ток не обязательно отвечает отрицательному заряду поверхности q (почему – можно обсудить отдельно после лекции).

Получение алюминия из расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$:



2. Даже при $q < 0$ около поверхности концентрация ионов с зарядом того же знака не равна нулю! – и этого часто достаточно для высокой скорости реакции.



равновесие на границе электрод/раствор

Электрохимическая свободная энергия Гиббса

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + F \sum_i z_i \phi dN_i$$

Э. Гуггенгейм, 1929:

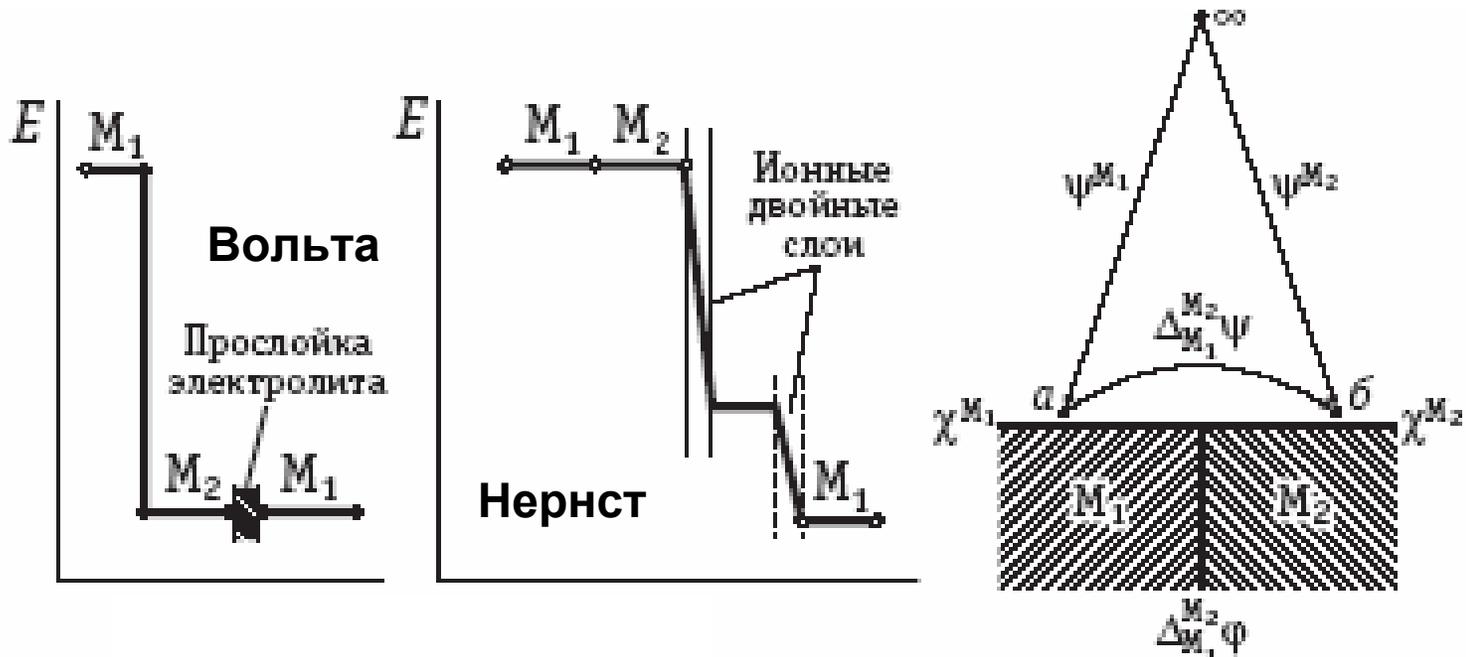
$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

Гальвани-потенциал

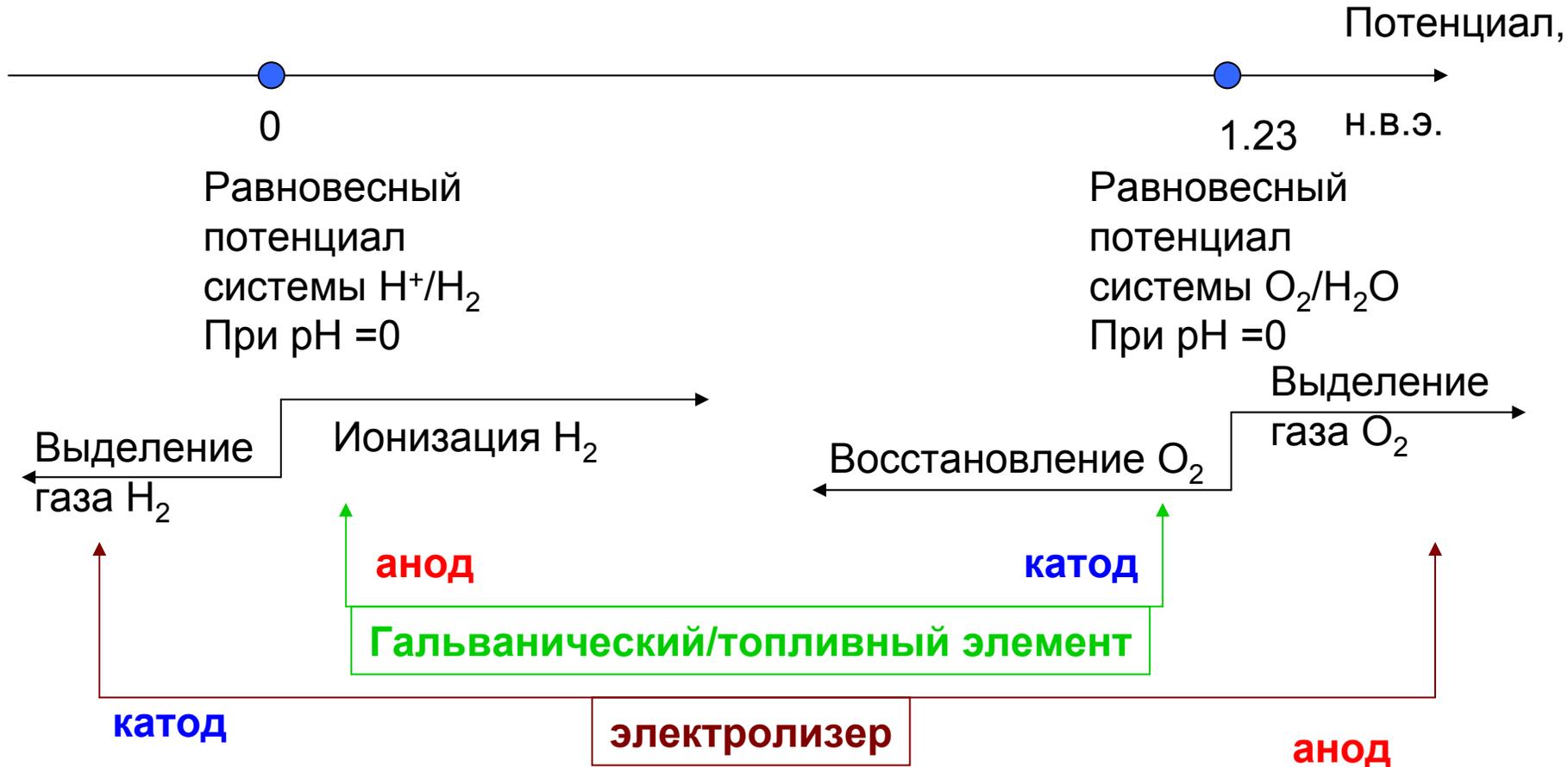
$$\phi^\alpha = \psi^\alpha + \chi^\alpha$$

Вольта-потенциал

Потенциал, отвечающий равновесию с участием частиц в разных фазах, можно измерить только относительно какой-то стандартной системы!



Поэтому **бессмысленно** определять положительный и отрицательный электроды **по знаку потенциала** – **знак зависит от системы сравнения!!!!**



Знак ТОКА всегда одинаковый: **- на катоде**, **+ на аноде**

Знак ПОТЕНЦИАЛА какой угодно, в зависимости от системы сравнения, а различие только в том, чей потенциал больше (**анода** в **электролизере**, **катода** в **гальваническом элементе**).

The Interconversion of Electrical and Chemical Energy

The Electrolysis of Water and the Hydrogen–Oxygen Fuel Cell

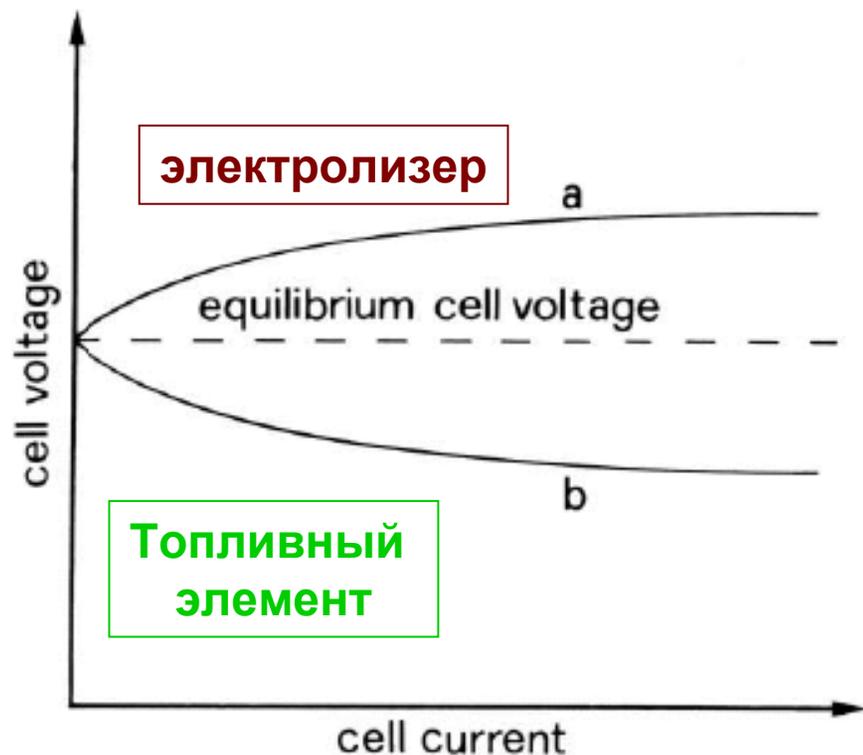
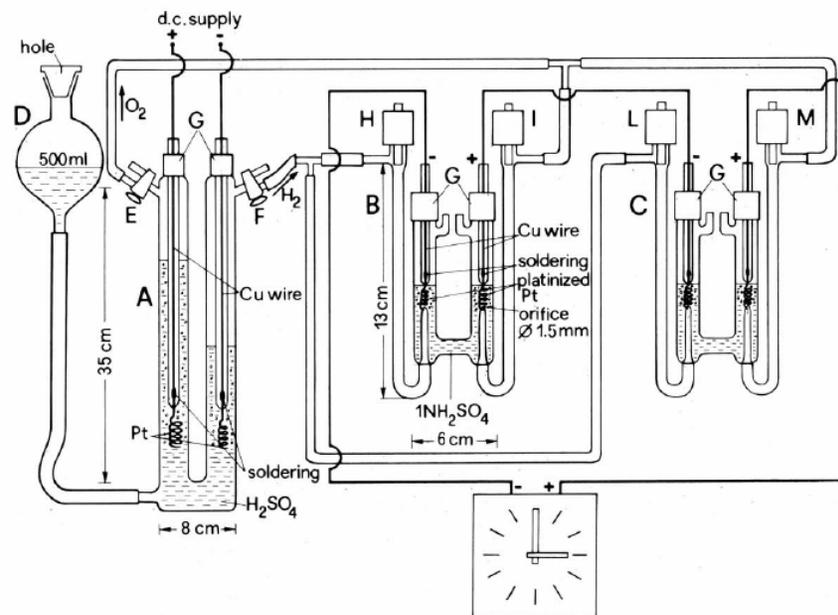
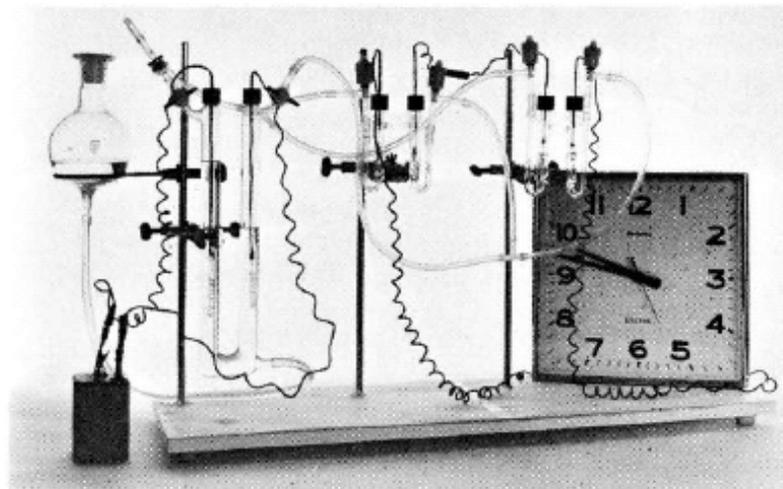


Figure 1. Schematic voltage-current dependence in a driven cell (a) and in a self-driven cell (b).

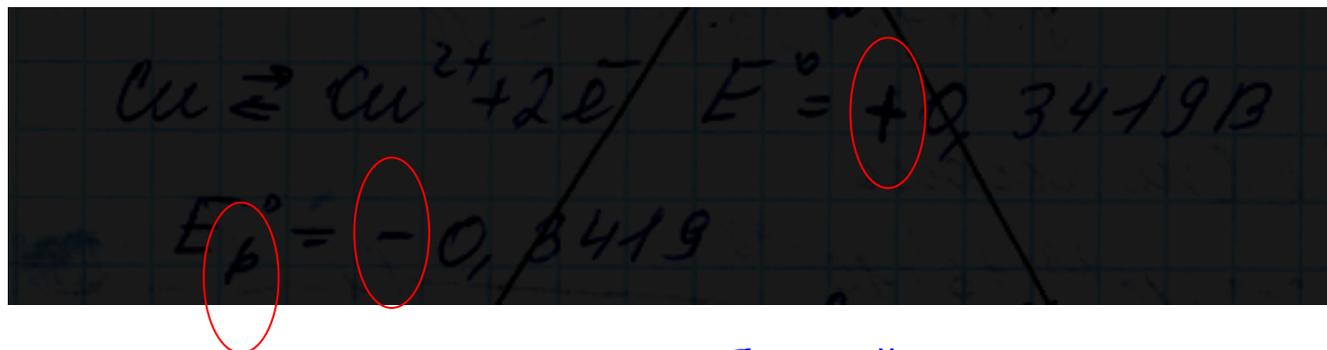


«Психологические барьеры» при решении совсем простых задач

Стандартные потенциалы редокс-систем Cu/Cu^+ и Cu/Cu^{2+} составляют при температуре 298 К 0.520 и 0.337 В (с.в.э.) соответственно.

Определите стандартный потенциал редокс-системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Первый барьер: **что справа, а что слева?** Влияет ли это на знак?



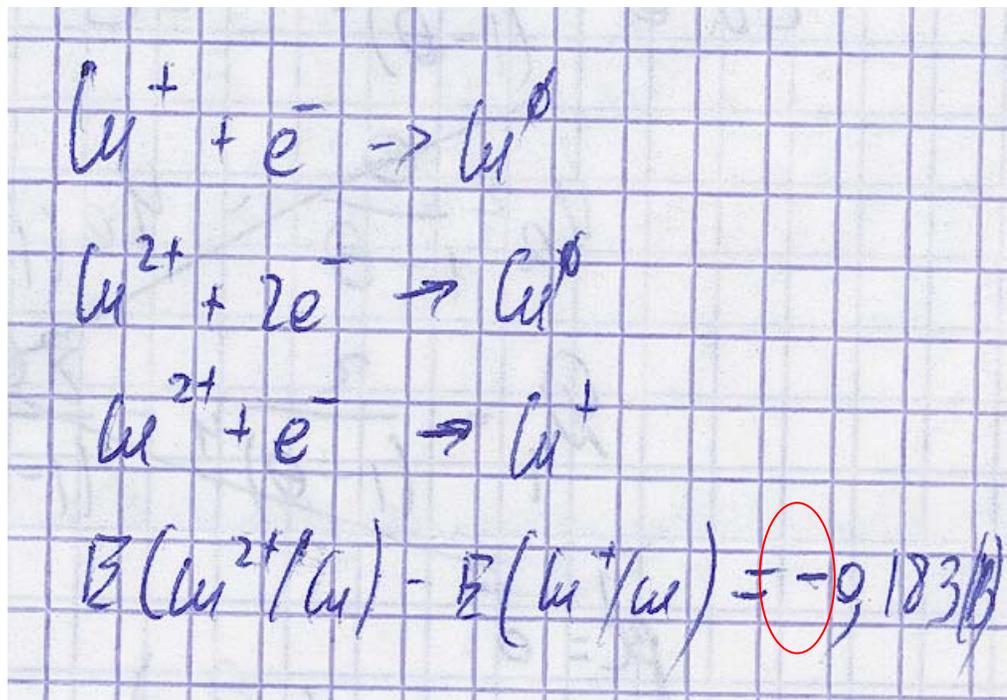
Сведения о том, что от знака свободной энергии реакции зависит «направление реакции», обычно хорошо усваиваются.

Сведения о том, что в равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, не были своевременно получены или забылись.

Величины (ряды) стандартных потенциалов обсуждались не в связи с электродным равновесием, а в связи с протеканием тех или иных процессов (в отсутствие равновесия).

Вводилось мнемоническое правило «окисленная форма слева».

Второй барьер: **сколько участников** в этом равновесии? Два? А электрон(ы)?



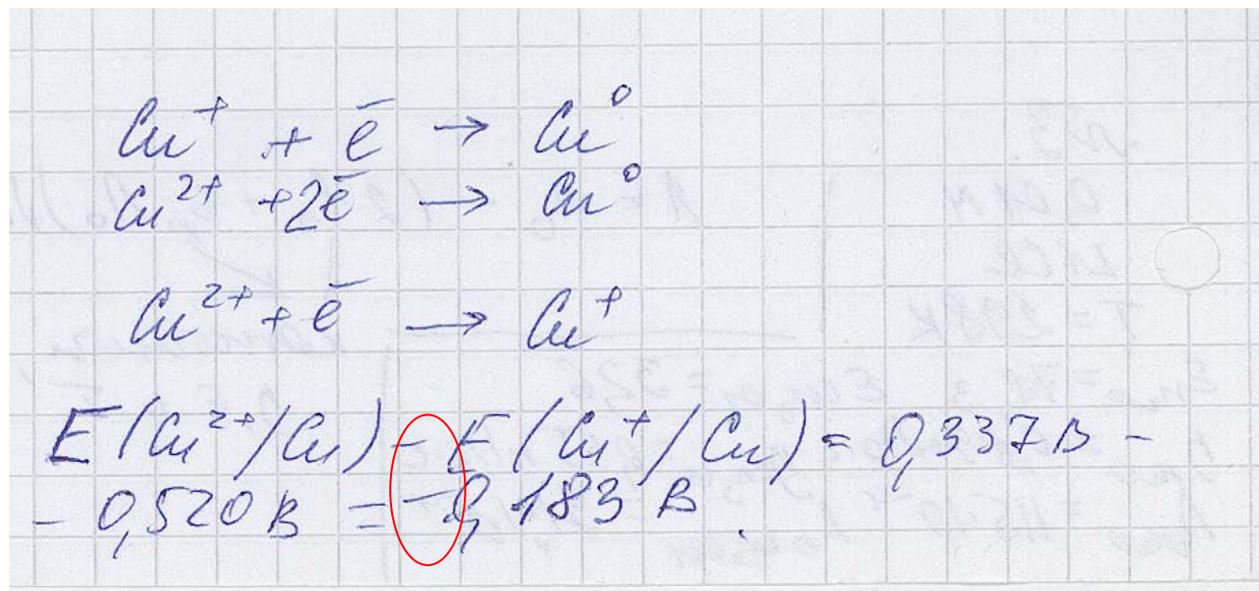
Ни у кого нет сомнений, что во втором равновесии участвуют два электрона.

Но это почему-то никак не отражается в последующем расчете....

Далее два пути:

- правило Лютера взять из учебника (или у соседа по парте);

- ничего не слышав о Лютере, вывести это правило.



Варианты движения по первому пути – диагностика причин непонимания

Все следы заметены, не угадаешь....

$$E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,520 \text{ В } T = 295 \text{ К}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} = 0,337 \text{ В } E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} - ?$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 0,154 \text{ В}$$

$$2/E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = \frac{E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} + E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}}}{2} = 0,4285 \text{ В}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В}$$

$$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+ \quad (3)$$
$$(3) = (2) - (1)$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}^+} = 2 E_{\text{Cu}^{2+}/ \text{Cu}} - E_{\text{Cu}^+/ \text{Cu}} = 2 \cdot 0,337 - 0,52 = 0,154 \text{ В}$$

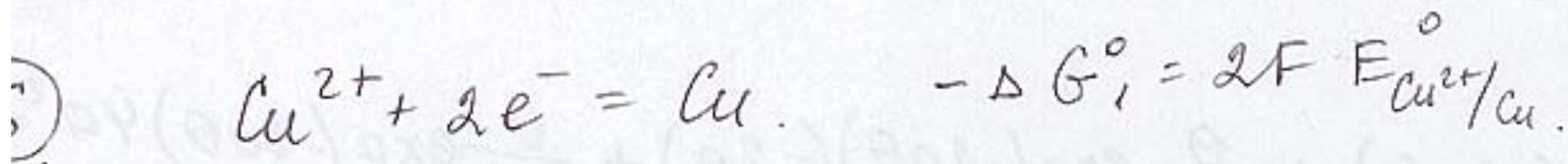
Понято, что *2 надо, но что именно умножать?

В финале решения есть *2, а на промежуточном этапе все неизменно.

Нужны контрольные ситуации, например $\text{Ti} - \text{Ti}^+ - \text{Ti}^{3+}$

Можно поразглядывать справочные данные.....

Например, очень помогают «области существования» на диаграммах Пурбэ (в конце III тома Справочника химика под ред. Никольского), но сначала – корректное решение:



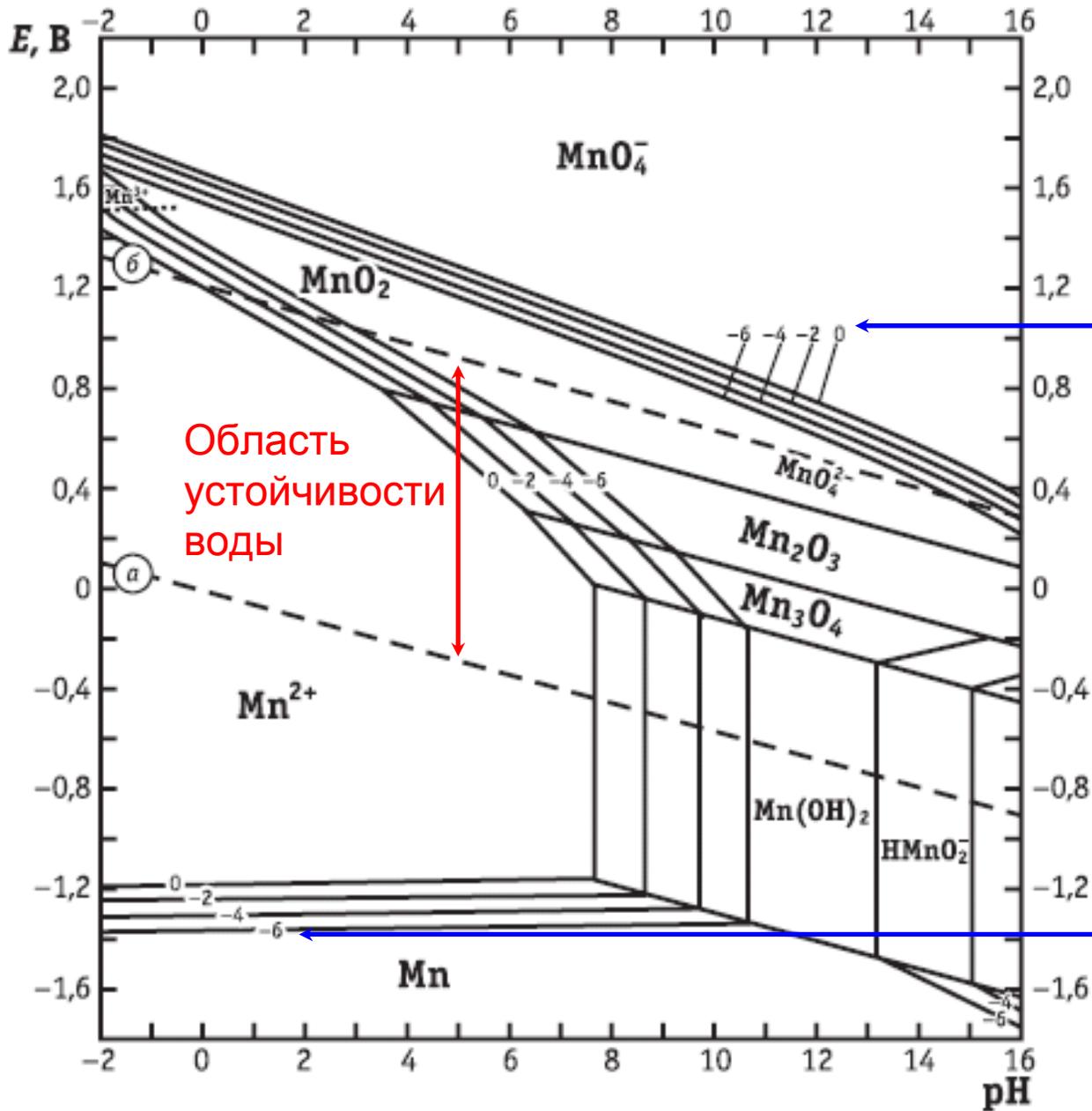
В равновесии $\Delta G_1^{\circ} = \Delta G_2^{\circ} + \Delta G_3^{\circ}$.

тогда $2E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ}$

$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^{\circ} = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = 0,153 \text{ В}$.

В этом случае для проверки на прочность приходится увеличивать число участников в равновесии!

M. Pourbaix
(М. Пурбэ)



Область устойчивости воды

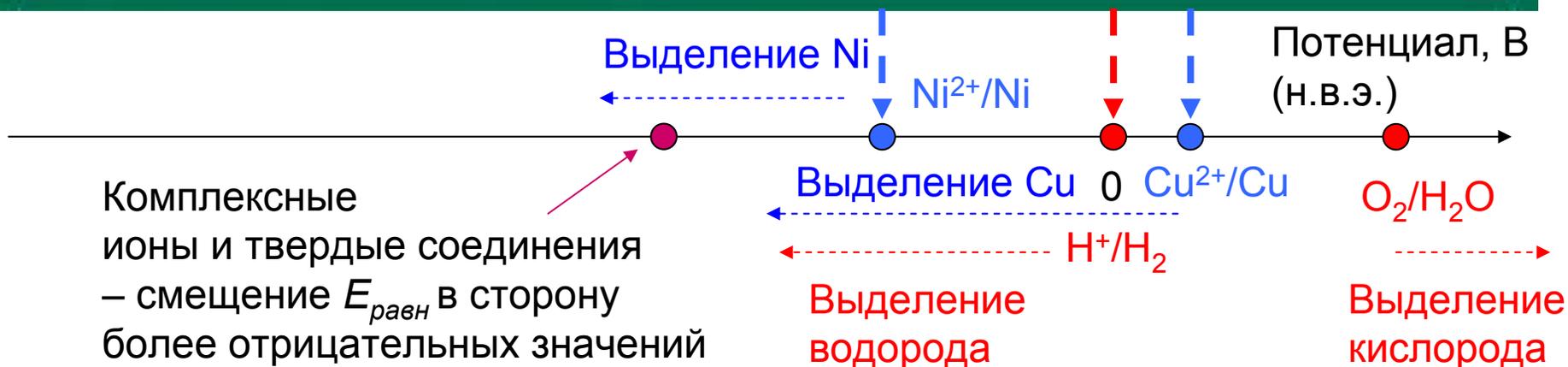
Показатели степени в активности раствора, например:
-6 \rightarrow 1 мкМ
-2 \rightarrow 10 мМ

pH-зависимость равновесных потенциалов!!!

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,50
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

Восстановительная активность металлов (свойство отдавать электроны) уменьшается, а окислительная способность их катионов (свойство присоединять электроны) увеличивается в указанном ряду слева направо.

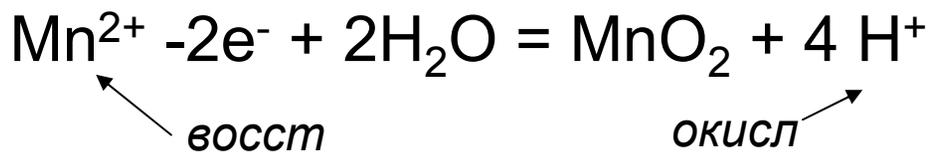


Уравнение Нернста (1889) !!!!

$$M^{z+} + z\bar{e} = M; E = E^o + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^z}$$

В общем случае

$$E_{равн} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a(окисл)}{\Pi a(восст)}$$



overhead projector demonstrations

J. Chemical Education

Volume 64 Number 2 February 1987

Patriotic Electrolysis of Water

1 M KNO_3



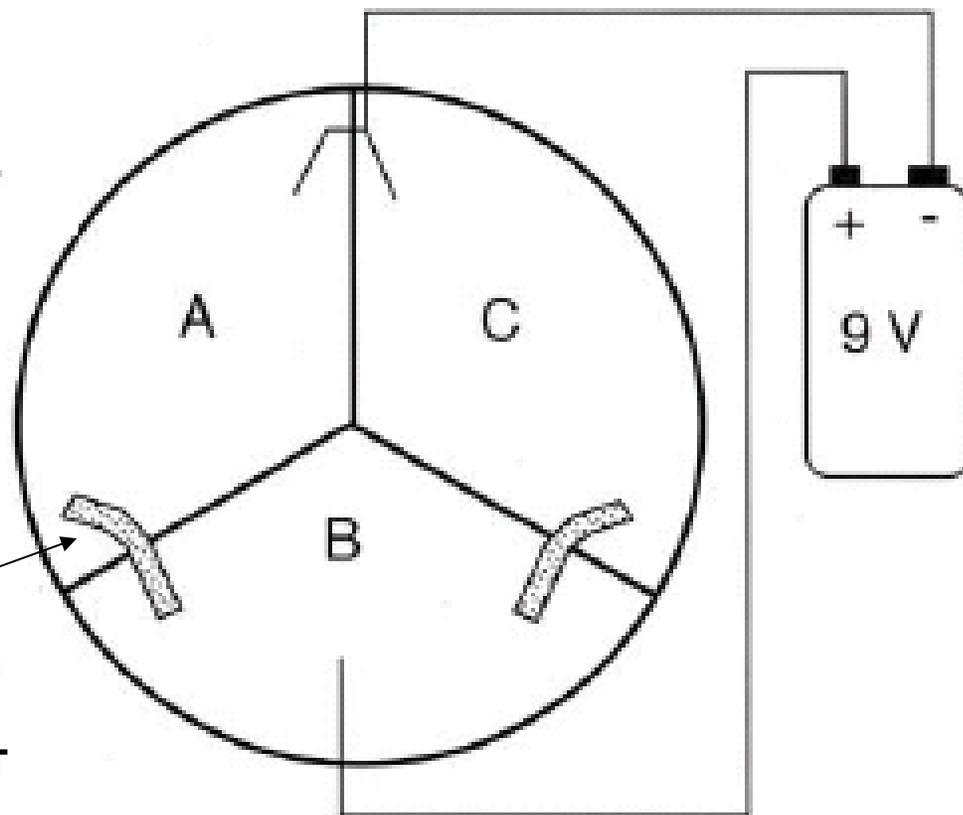
pH снижается



pH растет

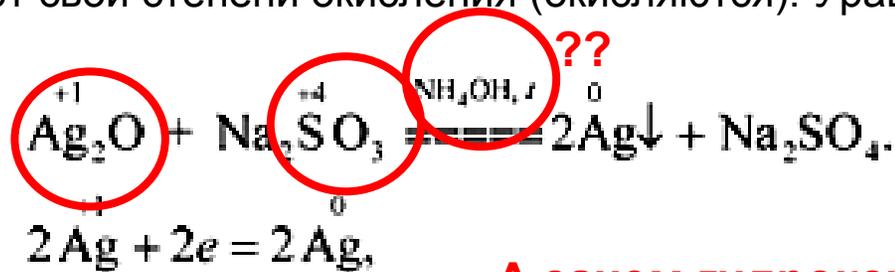
“СОЛЕВЫЕ МОСТИКИ»
ИЗ НИТОК

В разные отделения добавляю
цветные индикаторы pH

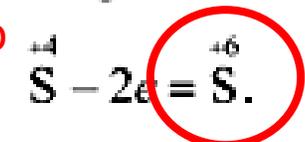


Проблемный вопрос. Могут ли давать реакцию «серебряного зеркала» неорганические восстановители? (Вспомните, какой реагент используется в качественной реакции на альдегиды.)

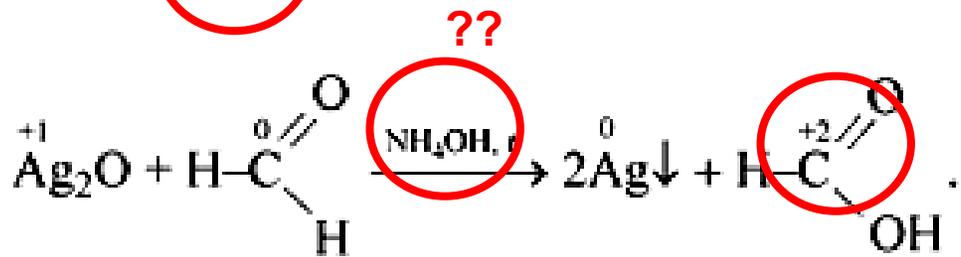
Ответ. В реакции «серебряного зеркала» атомы серебра в оксиде Ag_2O понижают степень окисления от +1 до 0 (восстанавливаются), образуя «зеркало» осаждающегося на стекле серебра. Атомы другого реагента, например серы в Na_2SO_3 или углерода в HCHO , повышают свои степени окисления (окисляются). Уравнения реакций:



А полуреакции-то рН-зависимы!!!!



А зачем гидроксид аммония?



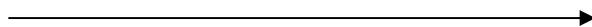
Реальные зарядовые распределения?

В ы в о д. В одной и другой реакции из оксида серебра под действием восстановителя образуется металлическое серебро. Восстановителем может быть как альдегид (органическое соединение), так и сульфит натрия (неорганическое соединение). Приведенный пример показывает, что только всесторонний анализ, опирающийся на взаимосвязь эксперимента с его теоретической базой, дает возможность целостного подхода к изучаемому явлению. Порядок действий и мыслительных операций при ответе на различные вопросы такой: *теория проблема эксперимент вывод.*

Что значит давать реакцию «серебряного зеркала»?

1. Что является **реагентом**? (реакция комплексообразования!!!)
2. Каковы **полуреакции**? (без упрощений)
3. Движущая сила суммарной реакции – **разность равновесных потенциалов** редокссистем.
4. Реакция не должна быть **слишком быстрой**!!!! – иначе вместо зеркала получится чернь!

Это – коллоидное серебро с разной степенью агрегации



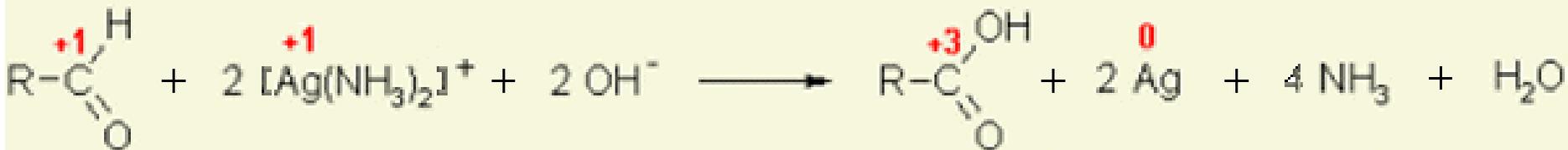
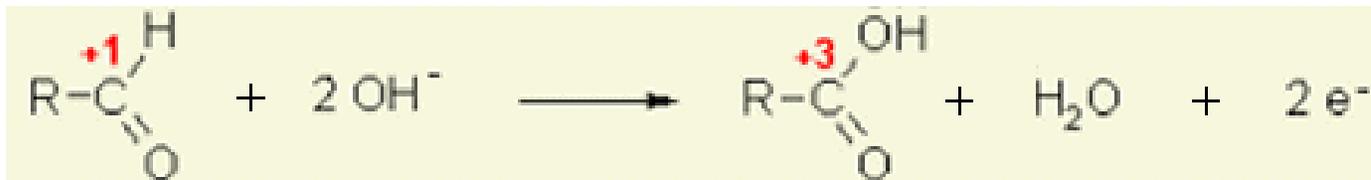
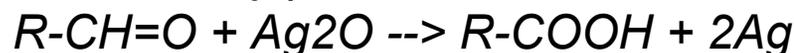
Reaction	E°/V
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{Ag} + 2 \text{OH}^-$	0.342
$\text{Ag}(\text{ac}) + e \rightleftharpoons \text{Ag} + (\text{ac})^-$	0.643
$\text{AgSCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SCN}^-$	0.08951

Интернет легко дает более-менее разумные сведения о комплексообразовании:

Реакция "серебряного зеркала" - это окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра. В одном растворе аммиака оксид серебра образует комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]OH$, при действии которого на альдегид происходит окислительная-восстановительная реакция с образованием соли аммония:



Иногда эту реакцию записывают в упрощенном виде:

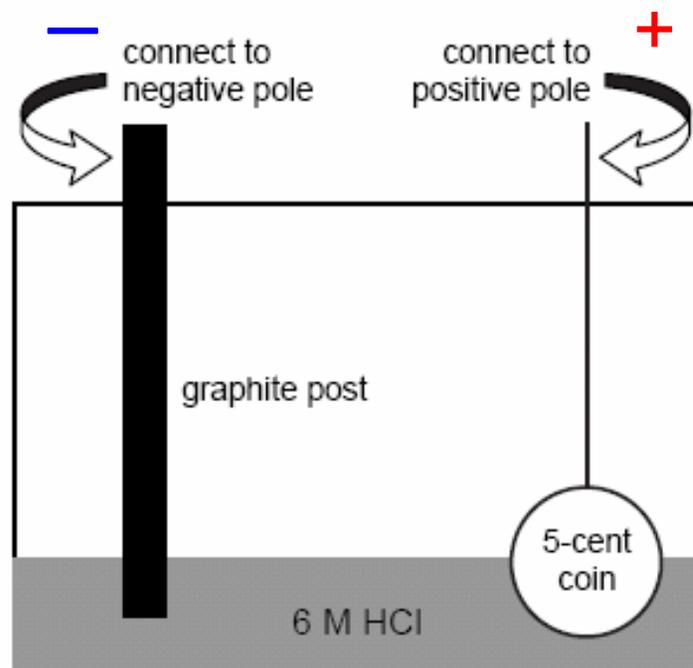


Но не о кинетике процессов! – тем более не о стадии зародышеобразования

Электрорафинирование – демонстрация, позволяющая одновременно изучать равновесие и отклонения от него

Isolation of Copper from a 5-Cent Coin

An Example of Electrorefining



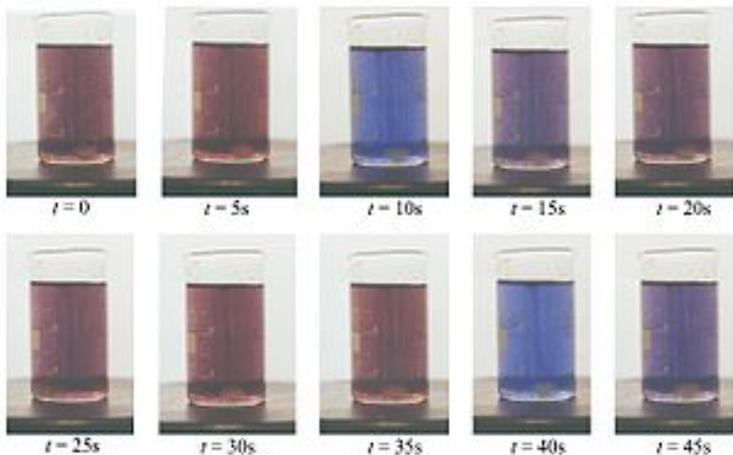
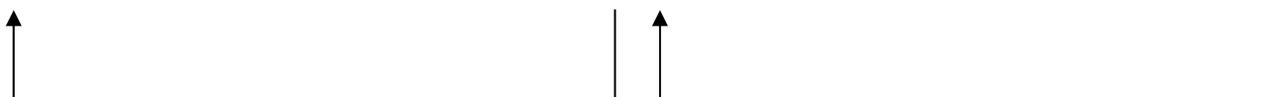
Синий не сразу –



Зеленый сразу – Ni^{2+}

Колебательные реакции:

<http://chemistry-chemists.com/forum/viewtopic.php?f=6&t=36&start=10>



Например,

- слабый органический восстановитель
- бромат, иодат и подобные окислители

Сопряжение! – по иону гидроксония или иное



Периодическое изменение направления

Спорно? Но очень привлекательно: (химия+физика) в школе

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

— молекула воды

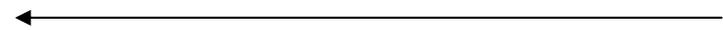
Ионная связь $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$
 $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Ковалентная полярная связь $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Раз уж это нарисовано, то почему бы не обсудить модель Борна?



Почти все, что для этого нужно, есть в школьном курсе электростатики.

- на этом примере впервые можно показать основной механизм развития физической химии: от физической модели – к реальности в поведении вещества

- заодно показать от каких свойств вещества зависит поведение раствора (предсказательность)

энергия кристаллической решетки

(определение: работа по превращению кристалла в ионный пар)

М. Борн, 1919: ионный кристалл, заряды ионов z_1 и z_2

$$F_{\text{притяжения}} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad F_{\text{отталкивания}} = \frac{B}{r^{n+1}}, \quad n > 1$$

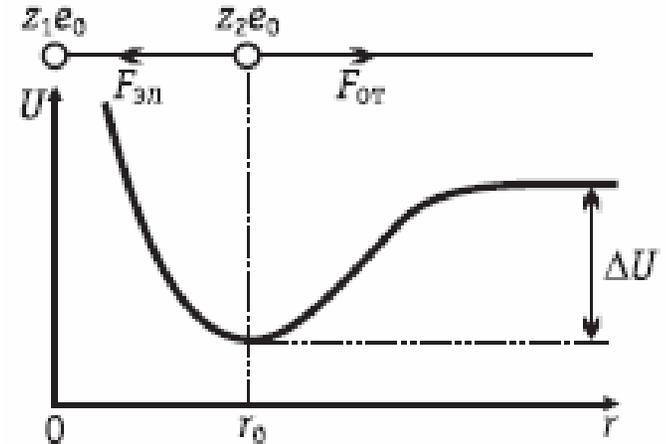
$$\Sigma F = -\frac{dU}{dr}; \quad \Sigma F(r_0) = 0$$

$$\Delta G_{\text{кр}} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Константа Моделунга

Равновесное межионное расстояние

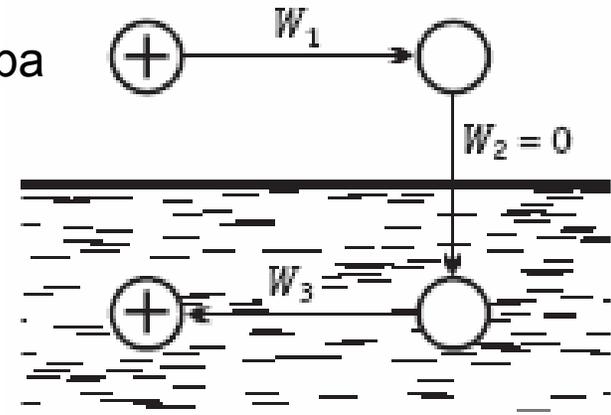
оценивается из данных по сжимаемости



Тут можно сообщить, что есть такая наука – кристаллохимия, и что про все твердые кристаллические вещества довольно точно известно как в них расположены атомы. О дифракции ведь известно из курса физики?

Метод циклов \longrightarrow Цикл Борна-Габер

М.Борн, *Z. Phys.* 1(1920)45



Ион – сфера

Среда – континуум, с диэлектрической проницаемостью ϵ

Работа переноса незаряженной сферы из вакуума в среду – 0

Поддержание электронейтральности

$$\Delta G_A = N_A (W_1 + W_3)$$

$$\varphi = \frac{z_i e_0}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$W = \int_0^{z_i e_0} \varphi dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Вопрос с мехмата – это по физике или по химии?

Электролиз.Закон Фарадея.Решение задачи



Список форумов Научный форум → Физика

[Предыдущая тема](#) :: [Следующая](#)

Автор

Сообщение

Рита

Добавлено: Вс Фев 05, 2006 22:51:23 Заголовок сообщения:
Электролиз.Закон Фарадея.Решение задачи

Зарегистрирован:

05.02.2006

Сообщения: 4

Определите электрохимический эквивалент свинца ,если за 5 часов
электролиза при силе тока в
5А на катоде выделилось 96.66г серебра ($K=1.118 \cdot 10^{-6}$ в - 6 степени кг



[Вернуться к началу](#)



[Прочитать](#)



[AC](#)

Dan_Te

Супермодератор

Добавлено: Вс Фев 05, 2006 23:47:14 Заголовок сообщения:

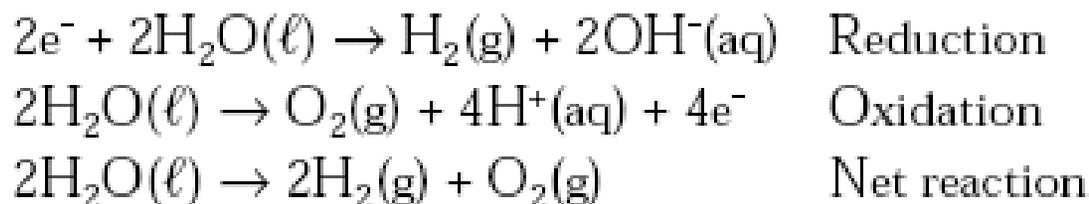
Это по физике вообще задача или по химии?

Зарегистрирован:

12.06.2005

**Вариант проведения экспериментальной задачи по электролизу –
- определение заряда электрона**

Determination of the Fundamental Electronic Charge via the Electrolysis of Water



Data and Results

The following data were obtained in our classroom.

	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Trial 4
Current/mA	25	25	25	25
Time/s	1200	1200	1800	1800
Volume/mL	3.9	3.8	5.7	5.6
Temperature/°C	21.5	22.0	20.5	22.0
Hydrogen pressure/kPa (calculated from eq 5)	100.5	101.4	100.8	100.5
Electronic charge/ $10^{-19}C$ (calculated from eq 4)	1.6	1.6	1.6	1.6

$$P_H + P_{\text{water}} = \rho gh + P_{\text{atm}}$$

$$e^- = (itRT)/(2NPV)$$