



MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ



Jarosław Molenda

Stosowanie reakcji chemicznych w procesach przemysłowych 815[01].O1.03

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2007

Recenzenci:

mgr Urszula Ciosk-Rawluk
dr inż. Rafał Bator

Opracowanie redakcyjne:

dr inż. Jarosław Molenda

Konsultacja:

mgr inż. Halina Bielecka

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 815[01].O1.03 Stosowanie reakcji chemicznych w procesach przemysłowych, zawartego w programie nauczania dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego.

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	4
2. Wymagania wstępne	5
3. Cele kształcenia	6
4. Materiał nauczania	7
4.1. Typy reakcji chemicznych w chemii nieorganicznej i organicznej	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	14
4.1.3. Ćwiczenia	15
4.1.4. Sprawdzian postępów	17
4.2. Stechiometryczny opis rzeczywistych przemian chemicznych, wydajność reakcji	18
4.2.1. Materiał nauczania	18
4.2.2. Pytania sprawdzające	20
4.2.3. Ćwiczenia	20
4.2.4. Sprawdzian postępów	21
4.3. Efekty energetyczne towarzyszące reakcjom chemicznym, reakcje egzotermiczne i endotermiczne	22
4.3.1. Materiał nauczania	22
4.3.2. Pytania sprawdzające	25
4.3.3. Ćwiczenia	25
4.3.4. Sprawdzian postępów	26
4.4. Szybkość reakcji chemicznej. Wpływ stężenia i temperatury na szybkość reakcji	27
4.4.1. Materiał nauczania	27
4.4.2. Pytania sprawdzające	28
4.4.3. Ćwiczenia	28
4.4.4. Sprawdzian postępów	30
4.5. Katalizatory reakcji chemicznych. Kataliza w układzie jednorodnym i niejednorodnym	31
4.5.1. Materiał nauczania	31
4.5.2. Pytania sprawdzające	32
4.5.3. Ćwiczenia	32
4.5.4. Sprawdzian postępów	34
4.6. Reakcje nieodwracalne i odwracalne oraz równowaga reakcji chemicznej	35
4.6.1. Materiał nauczania	35
4.6.2. Pytania sprawdzające	36
4.6.3. Ćwiczenia	36
4.6.4. Sprawdzian postępów	37
4.7. Reguła Le Chateliera i Brauna. Wpływ zmian stężenia, ciśnienia i temperatury na stan równowagi chemicznej	38
4.7.1. Materiał nauczania	38
4.7.2. Pytania sprawdzające	39
4.7.3. Ćwiczenia	39
4.7.4. Sprawdzian postępów	40

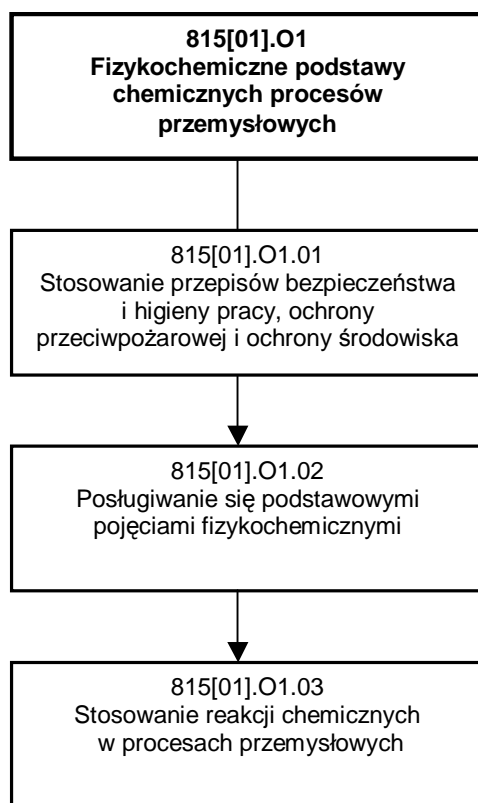
4.8. Procesy zachodzące z wymianą elektronów	41
4.8.1. Materiał nauczania	41
4.8.2. Pytania sprawdzające	45
4.8.3. Ćwiczenia	46
4.8.4. Sprawdzian postępów	47
4.9. Praktyczne znaczenie reakcji red-ox	48
4.9.1. Materiał nauczania	48
4.9.2. Pytania sprawdzające	50
4.9.3. Ćwiczenia	50
4.9.4. Sprawdzian postępów	51
4.10. Szereg elektrochemiczny metali	52
4.10.1. Materiał nauczania	52
4.10.2. Pytania sprawdzające	54
4.10.3. Ćwiczenia	54
4.10.4. Sprawdzian postępów	54
4.11. Ogniwa galwaniczne jako źródła prądu	55
4.11.1. Materiał nauczania	55
4.11.2. Pytania sprawdzające	57
4.11.3. Ćwiczenia	57
4.11.4. Sprawdzian postępów	58
4.12. Korozja elektrochemiczna metali i sposoby ochrony przeciwkorozyjnej	59
4.12.1. Materiał nauczania	59
4.12.2. Pytania sprawdzające	60
4.12.3. Ćwiczenia	61
4.12.4. Sprawdzian postępów	62
4.13. Przemiany zachodzące w elektrolicie pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego	63
4.13.1. Materiał nauczania	63
4.13.2. Pytania sprawdzające	67
4.13.3. Ćwiczenia	67
4.13.4. Sprawdzian postępów	69
4.14. Praktyczne zastosowania procesu elektrolizy	70
4.14.1. Materiał nauczania	70
4.14.2. Pytania sprawdzające	74
4.14.3. Ćwiczenia	74
4.14.4. Sprawdzian postępów	75
5. Sprawdzian osiągnięć	76
6. Literatura	80

1. WPROWADZENIE

Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy z zakresu stosowania reakcji chemicznych w procesach przemysłowych.

W poradniku zamieszczono:

- wymagania wstępne – wykaz umiejętności, jakie powinieneś mieć już ukształtowane, abyś bez problemów mógł korzystać z poradnika,
- cele kształcenia – wykaz umiejętności, jakie ukształtujesz podczas pracy z poradnikiem,
- materiał nauczania – wiadomości teoretyczne niezbędne do opanowania treści jednostki modułowej,
- zestaw pytań, abyś mógł sprawdzić, czy już opanowałeś określone treści,
- ćwiczenia, które pomogą Ci zweryfikować wiadomości teoretyczne oraz ukształtować umiejętności praktyczne,
- sprawdzian postępów,
- sprawdzian osiągnięć, przykładowy zestaw zadań. Zaliczenie testu potwierdzi opanowanie materiału całej jednostki modułowej,
- literaturę uzupełniającą.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- posługiwać się pojęciami z zakresu budowy materii: substancja prosta i złożona, atom, cząsteczka, pierwiastek, związek chemiczny,
- stosować podstawowe terminy chemiczne: reagent, substrat, produkt, reakcja chemiczna, liczba atomowa, liczba masowa, elektron walencyjny, okres, grupa, prawo okresowości, elektroujemność, wiązanie chemiczne, roztwór, rozpuszczalnik, substancja rozpuszczona, rozpuszczalność,
- zapisywać wzory związków chemicznych nieorganicznych i organicznych,
- posługiwać się zasadami nazewnictwa związków nieorganicznych i organicznych,
- zapisywać proste równania reakcji chemicznych zachodzących z udziałem związków nieorganicznych i organicznych,
- posługiwać się układem okresowym pierwiastków, wykresami, tabelami i tablicami chemicznymi,
- przeliczać jednostki miar najczęściej stosowanych wielkości: masy, objętości, gęstości,
- posługiwać się pojęciami z zakresu ilościowego opisu materii: mol, masa molowa, objętość molowa,
- stosować podstawowe prawa chemiczne,
- wykonywać podstawowe obliczenia stechiometryczne,
- wyrażać koncentrację roztworu poprzez stężenie procentowe i molowe,
- rozróżniać wiązania chemiczne występujące w różnych związkach chemicznych,
- charakteryzować podstawowe grupy związków nieorganicznych: tlenki, wodorotlenki, kwasy i sole,
- wyjaśniać podobieństwa i różnice między pierwiastkami grup głównych układu okresowego pierwiastków,
- charakteryzować najważniejsze właściwości fizyczne i chemiczne wybranych pierwiastków i ich związków,
- posługiwać się podstawowymi pojęciami z zakresu chemii organicznej: węglowodory nasycone, węglowodory nienasycone, węglowodory aromatyczne, szereg homologiczny, homolog, izomer, reakcja substytucji, addycji, eliminacji i polimeryzacji, grupa funkcyjna,
- przedstawiać za pomocą wzorów półstrukturalnych i strukturalnych budowę związków organicznych,
- charakteryzować właściwości podstawowych węglowodorów alifatycznych oraz aromatycznych,
- rozróżniać grupy funkcyjne w związkach chemicznych organicznych,
- charakteryzować właściwości podstawowych pochodnych jednofunkcyjnych węglowodorów: alkoholi, ketonów, aldehydów, kwasów organicznych i amin,
- charakteryzować związki wielkocząsteczkowe,
- określać praktyczne zastosowanie pierwiastków i związków chemicznych w gospodarce, technice i życiu codziennym,
- wykonywać proste doświadczenia chemiczne,
- stosować przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przeciwpożarowe podczas wykonywania doświadczeń chemicznych

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- scharakteryzować podstawowe typy reakcji chemicznych stosowane w procesach wytwarzania produktów organicznych i nieorganicznych,
- zastosować nazwy systematyczne i potoczne produktów przemysłu chemicznego,
- określić warunki prowadzenia reakcji chemicznych stosowanych w procesach wytwarzania produktów organicznych i nieorganicznych,
- wykonać obliczenia stechiometryczne dla podstawowych przemian chemicznych zachodzących w warunkach rzeczywistych,
- obliczyć efekty energetyczne przemian chemicznych,
- określić wpływ zmian temperatury, ciśnienia i stężenia na szybkość reakcji chemicznej,
- scharakteryzować wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej,
- uzasadnić konieczność stosowania katalizatorów i inhibitorów,
- zapisać reakcje utleniania i redukcji z zastosowaniem bilansu elektronowego,
- wyjaśnić podstawowe pojęcia z elektrochemii,
- scharakteryzować proces korozji elektrochemicznej metali,
- scharakteryzować przemiany zachodzące w elektrolicie pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego,
- zapisać reakcje zachodzące w procesie elektrolizy,
- wyszukać informacje w podręcznikach, tablicach chemicznych, czasopismach i Internecie,
- zastosować przepisy bezpieczeństwa i higieny pracy oraz przeciwpożarowe podczas wykonywania doświadczeń chemicznych.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Typy reakcji chemicznych w chemii nieorganicznej i organicznej

4.1.1. Materiał nauczania

Przeprowadzając klasyfikację reakcji chemicznych uwzględnia się szereg kryteriów, które umożliwiają opracowanie określonych podziałów, dla których najczęściej przyjmuje się kryterium rodzaju wymienianych cząstek (np. ligandy, elektrony, protony), kryterium mechanizmu reakcji elementarnych, a także fazę układu reakcyjnego. Przykładowo, uwzględniając kryterium rodzaju fazy układu reakcyjnego można wyróżnić reakcje w fazie gazowej, ciekłej (w rozpuszczalniku) lub stałej. Przyjmując kryterium wymiany elektronów można wyróżnić reakcje chemiczne przebiegające bez zmiany stopnia utlenienia reagentów lub z ich zmianą i wówczas przemiany takie noszą nazwę reakcji red-ox. Natomiast uwzględniając efekt cieplny reakcji można wyróżnić reakcje egzotermiczne oraz endotermiczne.

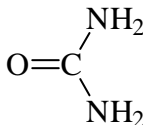
Chemia nieorganiczna

Dla uproszczenia dalszych rozważań przyjęto podział reakcji chemicznych, przebiegających podczas procesów chemii nieorganicznej na trzy podstawowe rodzaje:

- reakcje syntezy,
- reakcje analizy
- reakcje wymiany.

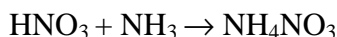
Poszczególne typy reakcji zostaną omówione na przykładzie wybranych procesów przemysłowych, prowadzących do otrzymania produktów chemicznych mających duże znaczenie w różnych obszarach gospodarki. Zestawienie nazw systematycznych i zwyczajowych związków chemicznych, przywołanych podczas omawiania klasyfikacji reakcji nieorganicznych, zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz wybranych związków chemicznych, będących produktami przemysłowych procesów chemii nieorganicznej

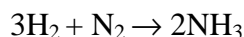
Wzór chemiczny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
NaOH	wodorotlenek sodu	soda kaustyczna
Ca(OH) ₂	wodorotlenek wapnia	wapno gaszone
CaO	tlenek wapnia	wapno palone
NH ₄ NO ₃	azotan(V)amonu	saletra amonowa
	diamid kwasu węglowego	mocznik
Na ₂ CO ₃	węglan sodu	soda kalcynowana
NaCl	chlorek sodu	sól kuchenna
HCl (roztwór)	kwas chlorowodorowy	kwas solny

Reakcje syntezy polegają na tworzeniu nowej substancji (nazywanej produktem) z dwóch lub więcej substancji wyjściowych (nazywanych substratami). Przykładem procesu przemysłowego, opartego o reakcje syntezy, jest m.in. otrzymywanie saletry amonowej (azotan amonu), będącej jednym z częściej wykorzystywanym w rolnictwie nawozem

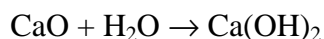
sztucznym. Synteza saletry amonowej jest prowadzona przy wykorzystaniu kwasu azotowego(V) oraz amoniaku, którą można przedstawić równaniem:



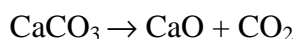
Innym przykładem reakcji syntezy, wykorzystywanej w technologiach przemysłowych jest otrzymywanie amoniaku z substratów gazowych, tj. azotu i wodoru. Proces ten może być opisany następującym równaniem:



Do reakcji syntezy zaliczany jest także proces gaszenia wapna palonego (CaO), prowadzący do otrzymania wodorotlenku wapnia, czyli tzw. wapna gaszonego. Schematycznie wymienioną reakcję syntezy można opisać następującym równaniem:

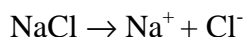


Reakcje analizy (rozkładu) polegają na konwersji substancji złożonej na dwie lub więcej nowych substancji. Przykładem reakcji analizy, stosowanej w przemysłowych procesach technologicznych może być prażenie wapienia, którego głównym składnikiem jest węglan wapnia. Reakcja ta przebiega zgodnie z poniższym równaniem:

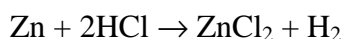


W wyniku termicznego rozkładu węglanu wapnia, przebiegającego w temperaturze około 1000°C, powstaje wapno palone (tlenek wapnia) oraz dwutlenek węgla.

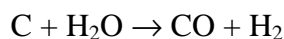
Reakcjami analizy są także procesy dysocjacji związków o budowie jonowej, które prowadzą do rozpadu substancji wyjściowej na jony. Przykładem dysocjacji elektrolitycznej jest rozpad chlorku sodu (czyli soli kuchennej) na jony pod wpływem wysokiej temperatury lub oddziaływania wody. Schematycznie proces ten można opisać następującym równaniem:



Reakcje wymiany polegają na przekształceniu dwóch lub więcej substancji wyjściowych na nowe substancje o innym ugrupowaniu atomów lub jonów w porównaniu z substancjami wyjściowymi. Wśród reakcji wymiany wyróżnić można wymianę pojedynczą lub wymianę podwójną. Przykładem reakcji wymiany pojedynczej jest wypieranie wodoru z kwasu solnego podczas jego reakcji z cynkiem, która przebiega według równania:

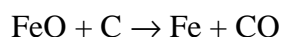


Wymianę pojedynczą można w praktyce zastosować podczas reakcji wytwarzania gazu syntezowego w wyniku przepuszczania pary wodnej nad rozżarzonym koksem, która to reakcja przebiega zgodnie z poniższym równaniem:



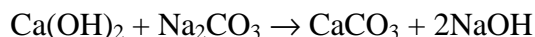
Otrzymywany w ten sposób gaz syntezowy, złożony z tlenku węgla oraz wodoru jest surowcem do produkcji wielu związków organicznych, w tym węglowodorów, alkoholi, a także aldehydów.

Wymianą pojedynczą jest również redukcja tlenku żelaza za pomocą węgla, która przebiega w wielkopicowym procesie wytopu żelaza z różnego typu rud tlenkowych. W dolnych gorętszych strefach wielkiego pieca może zachodzić wymieniona reakcja redukcji według następującego równania:

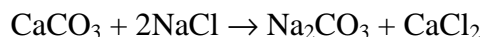


Natomiast przykładem reakcji wymiany podwójnej, stosowanej w przemysłowych procesach technologicznych jest kaustyfikacja, czyli otrzymywanie sody kaustycznej

(wodorotlenku sodu) w wyniku reakcji wapna gaszonego (wodorotlenku wapnia) z węglanem sodu. Kaustyfikacja przebiega według poniższego równania:

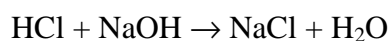


Wymiana podwójna jest także wykorzystywana do otrzymywania sody kalcynowanej, czyli węglanu sodu. Sumaryczną reakcję kilku etapowego procesu otrzymywania sody kalcynowanej można zapisać równaniem:



Soda kalcynowana, czyli węglan sodu jest produktem chemicznym o podstawowym znaczeniu przemysłowym. Znajduje zastosowanie w procesie produkcji szkła, a dziesięciowodny hydrat węglanu sodu jest stosowany przy produkcji proszków do prania.

Reakcją wymiany podwójnej jest także klasyczne zobojętnianie kwasu (np. kwasu solnego) za pomocą zasady (np. wodorotlenku sodu, czyli sody kaustycznej), którego przebieg przedstawia poniższe równanie:



Chemia organiczna

Klasyfikacja organicznych reakcji chemicznych zostanie zilustrowana przy pomocy procesów chemicznych prowadzących do otrzymania szeregu związków chemicznych, z których najważniejsze zestawiono w tabeli 2.

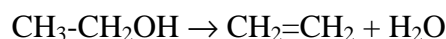
Tabela 2. Wykaz wybranych związków chemicznych, wykorzystywanych w przemysłowych procesach chemii organicznej

Wzór chemiczny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	etyń	acetylen
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	chloroeten	chlerek winylu
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	propen	propylen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	etanodiol	glikol etylenowy
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	etanol	alkohol etylowy
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	propanon	aceton
CCl_4	tetrachlorometan	tetra

Wśród reakcji organicznych można, podobnie jak w przypadku reakcji nieorganicznych, wyróżnić reakcje syntezy, analizy oraz wymiany. Przykładowo, klasyczną reakcją syntezy organicznej jest otrzymywanie etanolu (alkoholu etylowego) na skutek reakcji etenu i wody, która może być opisana równaniem:



Natomiast przykładem reakcji analizy jest reakcja odwrotna do przedstawionej powyżej, tj. oderwanie cząsteczki wody od etanolu i powstanie etenu.

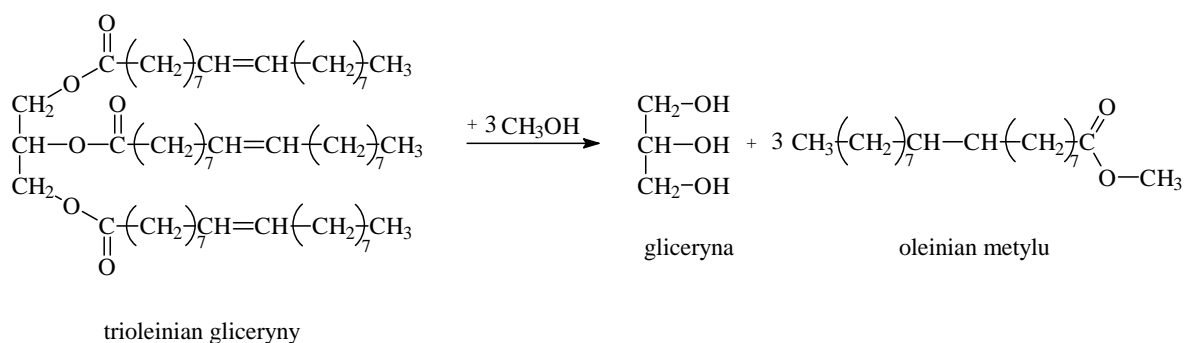


Organicznymi reakcjami analizy są również przemiany związków wyżej cząsteczkowych, przebiegające podczas krakingu termicznego destylatów próżniowych ropy naftowej. Proces krakingu ma na celu zwiększenie ilości benzyn uzyskiwanych z ropy naftowej. Krakowanie

termiczne prowadzi się w temperaturze 450–480°C, podczas którego zachodzą następujące przemiany:

- rozrywanie wiązań węgiel-węgiel w cząsteczkach alkanów, co prowadzi do powstawania alkenów,
- odwodornienie cykloalkanów, prowadzące do powstawania związków aromatycznych,
- rozrywanie pierścieni cykloalkanów z wytworzeniem węglowodorów nienasyconych.

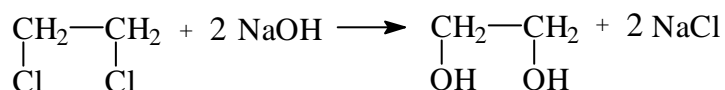
Klasyycznym przykładem organicznej reakcji wymiany jest proces transestryfikacji olejów roślinnych metanolem, który prowadzi do powstawania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME – *ang. Fatty Acid Metyl Esters*), stosowanych jako biopaliwa do napędzania silników spalinowych. Schemat procesu transestryfikacji może być zapisany następującym równaniem:



Pomimo, iż reakcje organiczne można sklasyfikować podobnie jak reakcje nieorganiczne, to podstawowym kryterium klasyfikacji reakcji organicznych jest mechanizm reakcji. Uwzględniając to kryterium reakcje organiczne można sklasyfikować na kilka podstawowych typów:

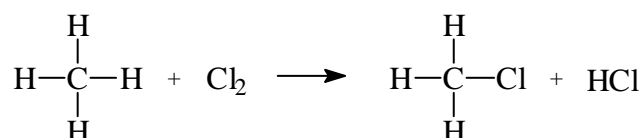
- reakcje substytucji (podstawienia),
- reakcje addycji (przyłączenia),
- reakcje eliminacji (odszczepienia),
- reakcje polimeryzacji.

Reakcje substytucji polegają na zastąpieniu określonego ugrupowania strukturalnego (np. grupy funkcyjnej lub atomu) przez inne ugrupowanie strukturalne. Przykładem reakcji substytucji jest otrzymywanie glikolu etylenowego na skutek zastąpienie atomów chlorowca w 1,2 dichloroetanie grupą hydroksylową. Przemiana ta przebiega według poniższego równania:



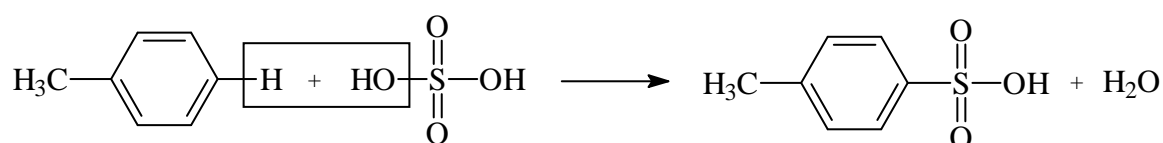
Glikole, będące produktami, przywołanej reakcji substytucji, są szeroko stosowane do produkcji cieczy nisko zamarzających, takich jak: samochodowe płyny hamulcowe oraz cieczy chłodzące.

Reakcją substytucji jest także wprowadzenie do struktury związku organicznego atomu chlorowca, który jest podstawiany zamiast wodoru występującego np. w łańcuchu węglowodorowym. Reakcja taka, prowadząca do powstawania chlorowcopochodnej, przebiega według następującego równania:



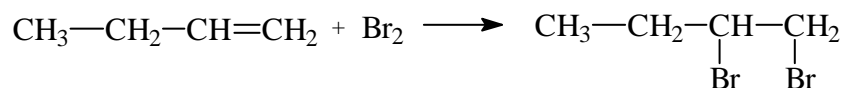
Dalsza wymiana wodoru w chlorometanie na atomy chloru prowadzi do uzyskania tetrachlorometanu o wzorze CCl_4 , która nosi zwyczajową nazwę tetra. Substancja ta ze względu na doskonałą zdolność do rozpuszczania tłuszczu stosowana była przez wiele lat do chemicznego czyszczenia odzieży. Jednak ze względów ekologicznych, polegających na przeciwdziałaniu zubożeniu ozonosfery, została wycofana z powszechnego stosowania.

Reakcje substytucji przebiegają także z udziałem związków aromatycznych, przykładem których są reakcje charakterystyczne, takie jak sulfonowanie lub nitrowanie pierścienia aromatycznego. Schematycznie substytucję z udziałem pierścienia aromatycznego przedstawiono na przykładzie sulfonowania toluenu, opisanego poniższym równaniem reakcji:

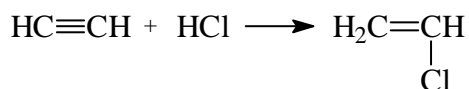


W wyniku tej przemiany otrzymuje się kwas p-toluenosulfonowy, wykorzystywany m.in. jako katalizator wielu reakcji organicznych.

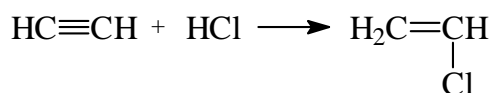
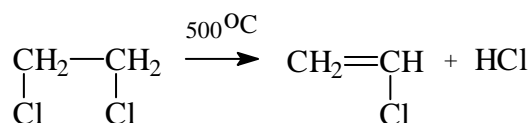
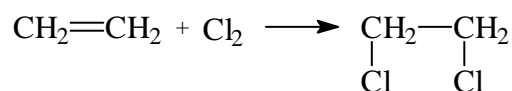
Reakcje addycji są charakterystyczne dla związków organicznych, posiadających w swej strukturze cząsteczkowej wiązania wielokrotne (podwójne lub potrójne). Reakcje takie polegają na przyłączeniu np. wodoru, chloru, bromu, chlorowodoru czy wody do układu strukturalnego z wiązaniem wielokrotnym, co w konsekwencji prowadzi do wysycenia tego wiązania. Przykładowo, reakcja bromu rozpuszczonego w wodzie (tzw. woda bromowa) ze związkami nienasyconymi, której efektem jest jej odbarwienie i stanowi reakcję charakterystyczną dla tej grupy związków chemicznych i pozwala na ich jakościową identyfikację, co zilustrowano poniższym równaniem reakcji:



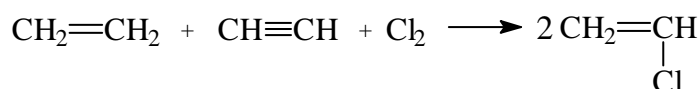
Natomiast przykładem procesu technologicznego, wykorzystującego reakcje addycji jest przyłączenie chlorowodoru do acetylenu (etynu), które przebiega według równania:



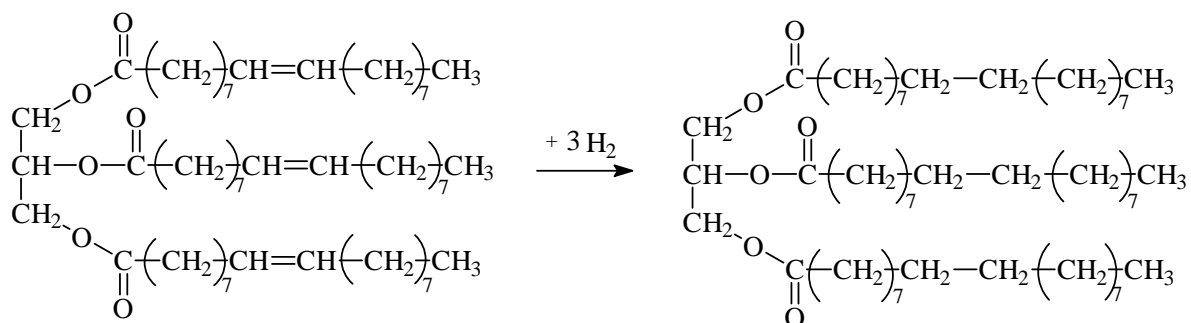
Proces technologiczny otrzymywania chlorku winylu z acetylenu prowadzi się w temperaturze od 170°C do 220°C , przy udziale katalizatora. Podczas reakcji powstaje chlorek winylu (chloroetenu), który może być wykorzystywany do produkcji poli(chlorku winylu), czyli polimeru o zwyczajowej nazwie PCW. Niemniej jednak technologia bezpośredniej addycji chlorowodoru do acetylenu nie posiada kluczowego znaczenia ze względu na toksyczność katalizatora, a także podwyższone ryzyko wybuchem. W związku z powyższym wprowadzono pewne modyfikacje tej technologii, stosując tzw. zbilansowane chlorowanie mieszaniny etylenu i acetylenu, które przebiega według poniższych równań reakcji:



Sumarycznie przebiegające reakcje można przedstawić równaniem:

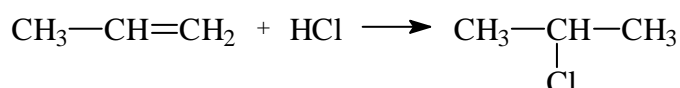


Innym przykładem procesu technologicznego, opartego o reakcje addycji, jest utwardzanie tłuszczów roślinnych (estrów gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych), wykorzystywane przy produkcji margaryn. Proces ten polega na addycji wodoru do wiązań nienasyconych występujących w strukturze cząsteczek oleju roślinnego. Schematycznie proces utwardzania trioleinianu gliceryny można zapisać równaniem reakcji:



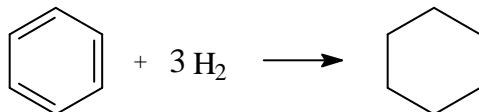
Utwardzanie tłuszczu prowadzi się w fazie ciekłej, w temperaturze do 200°C, pod ciśnieniem ok. 0,4 MPa, z zastosowaniem katalizatora niklowego.

Należy również zaznaczyć, że przyłączenie niesymetrycznej cząsteczki, takiej jak H₂O lub HCl do węglowodoru nienasyconego przebiega zgodnie z regułą Markownikowa. Zgodnie z przywołaną regułą przyłączenie niesymetrycznej cząsteczki (typu HCl) do wyżej cząsteczkowych alkenów przebiega w ten sposób, że wodór z cząsteczki niesymetrycznej przyłącza się do węgla przy wiązaniu wielokrotnym, który jest już związany z większą liczbą wodoru, natomiast pozostałe ugrupowanie z cząsteczki niesymetrycznej jest przyłączane do drugiego węgla, zlokalizowanego przy wiązaniu wielokrotnym. Schematycznie przyłączenie chlorowodoru do cząsteczki propanu, zgodne z regułą Markownikowa przedstawia poniższe równanie:



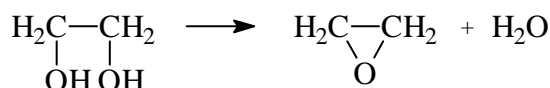
Przyłączenie chlorowodoru do propanu, przebiegające zgodnie z regułą Markownikowa, prowadzi do powstawania 2-chloropropanu. Nie jest więc w tym przypadku możliwe otrzymanie związku chemicznego o strukturze 1-chloropropanu, ponieważ przyłączenie takie byłoby niezgodne z omawianą regułą.

Reakcje addycji przebiegają także z udziałem związków aromatycznych. Przykładem takiej przemiany jest proces technologiczny otrzymywania cykloheksanu w wyniku uwodornienia pierścienia aromatycznego, przebiegającego zgodnie z równaniem reakcji:

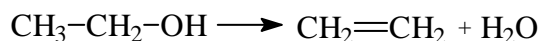


Przemysłowy proces otrzymywania cykloheksanu w wyniku addycji wodoru do benzenu prowadzony jest w fazie ciekłej, w temperaturze nie przekraczającej 200°C, przy ciśnieniu 4 MPa, w obecności katalizatorów, takich jak nikiel Raneya lub platyna na tlenku glinu (Pt/Al₂O₃). Użycie tych katalizatorów narzuca konieczność dokładnego odsiarczenia benzenu aby zapobiec zatruciu czyli deaktywacji katalizatora.

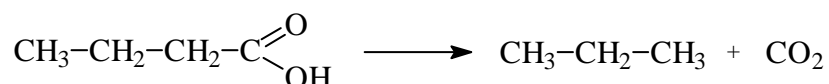
Reakcje eliminacji polegają na oderwaniu od cząsteczki związku organicznego określonych grup atomów lub podstawników. Procesami eliminacji są w szczególności: dehydrogenacja (eliminacja wodoru), dehydratacja (oderwanie cząsteczki wody), dekarbonizacja (oderwanie dwutlenku węgla). Przykładem procesu dehydratacji jest otrzymywanie tlenku etylenu na skutek eliminacji cząsteczki wody z glikolu etylenowego, która przebiega zgodnie z równaniem:



Inną reakcją eliminacji jest dehydratacja etanolu do etylenu, którą można zapisać równaniem:

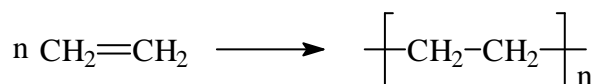


Do procesów eliminacji można zaliczyć także odszczepienie ditlenku węgla (dwutlenku węgla) od kwasów karboksylowych, co prowadzi do powstania węglowodorów nasyconych, zawierających w łańcuchu węglowodorowym o jeden węgiel mniej niż wyjściowy kwas karboksylowy. Przykład takiej reakcji opisano poniższym równaniem reakcji:

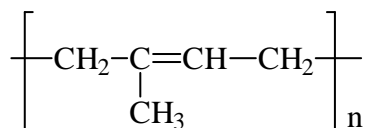


Reakcje polimeryzacji są kolejnym typem procesów organicznych, których produktami są związki wielkocząsteczkowe. Tworzenie tego typu związków może przebiegać na skutek polimeryzacji addycyjnej, podczas której cząsteczki monomerów (substratów, będących związkami nienasyconymi) łączą się ze sobą bez wydzielenia produktu nisko cząsteczkowego lub też podczas polimeryzacji kondensacyjnej, podczas której substraty na skutek oddziaływania aktywnych grup funkcyjnych, łączą się ze sobą, z jednoczesnym wydzieleniem produktu nisko cząsteczkowego, np. wody lub amoniaku.

Klasycznym przykładem reakcji polimeryzacji addycyjnej jest synteza polietylenu w wyniku polimeryzacji etylenu, którą można przedstawić poniższym równaniem:

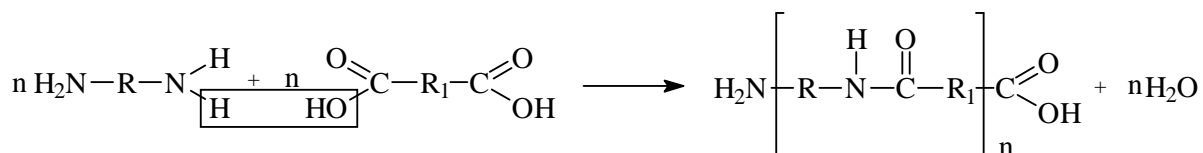


Reakcja prowadzi do otrzymywania produktu, znajdującego ogromne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, w szczególności do wytwarzania opakowań. W analogiczny sposób można otrzymać inne polimery, w tym: PCW czyli poli(chlorek winylu), teflon czyli poli(tetrafluoro-etylen), a także różnego typu kauczuki syntetyczne np. kauczuk izoprenowy, o poniższej strukturze:



Występowanie wiązania podwójnego w łańcuchach kauczuków umożliwia ich sieciowanie, w procesie nazywanym wulkanizacją, w którym wykorzystuje się siarkę lub inne substancje chemiczne. Wulkanizację przeprowadza się zazwyczaj mieszając rozdrobnioną siarkę rombowa z kauczukiem, a otrzymaną pastę nanosi się na specjalne bębny zwane kalandrami, gdzie w temperaturze 135–180°C przebiega reakcja sieciowania. Możliwa jest również wulkanizacja na zimno, zwłaszcza przy produkcji drobnych wyrobów gumowych np. rurek, oraz przy gumowaniu tkanin. Wtedy do wulkanizacji zamiast siarki stosuje się rozcieńczone roztwory w disiarczku węgla. Zależnie od warunków wulkanizacji, rodzaju użytego kauczuku i proporcji siarki do kauczuku można uzyskiwać twardsze lub bardziej miękkie rodzaje gumy. Rzadziej usieciowane kauczuki stanowią gumę (elastomery), a przy gęstszym usieciowaniu tworzą twarde materiały, np. ebonit.

Przykładem polimeryzacji kondensacyjnej jest otrzymywanie poliamidu, m.in. w wyniku reakcji kwasów dikarboksylowych oraz diamin, którą można zapisać następującym równaniem:



Przedstawiona reakcja polikondensacji przebiega przy udziale dwóch typów substratów dwufunkcyjnych. Możliwe jest jednak przeprowadzenie polikondensacji w układzie homofazowym, tj. przy udziale substratów, posiadających w swej strukturze cząsteczkowej jednocześnie dwie różne grupy funkcyjne, biorące udział w kondensacji (w analizowanym przypadku taka polikondensacja przebiega przy udziale aminokwasów, a więc związków posiadających jednocześnie grupę karboksylową –COOH oraz grupę aminową –NH₂). Wytwarzany polimer stanowi główny surowiec do produkcji włókien syntetycznych o nazwie Nylon.

4.1.2. Pytania sprawdzające

- Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.
1. Na czym polega reakcja syntezy?
 2. Na czym polega reakcja analizy?
 3. Na czym polega reakcja wymiany?
 4. Jakie można wyróżnić typy reakcji wymiany?
 5. Na czym polega reakcja addycji?
 6. Na czym polega reakcja substytucji?
 7. Na czym polega reakcja eliminacji?
 8. W jaki sposób można otrzymać polietylen?
 9. W jaki sposób można otrzymać glikol etylenowy?
 10. W jakiej reakcji można otrzymać biopaliwo typu FAME?
 11. Co to jest utwardzanie tłuszczów i w jakich warunkach przebiega ten proces?
 12. W jaki sposób można otrzymać kwas p-toluenosulfonowy?
 13. W jaki sposób otrzymuje się chlorek winylu i do czego jest wykorzystywany ten produkt?
 14. Na czym polega i w jakich warunkach jest prowadzony krawing węglowodorów?
 15. Jak można otrzymać sodę kaustyczną?
 16. W jaki sposób można otrzymać wapno palone?

17. Na czym polega proces gaszenia wapna?
18. Co to jest i jak można otrzymać gaz syntezowy?
19. W wyniku jakiej reakcji można otrzymać sodę kalcynowaną?
20. Do jakiego rodzaju reakcji organicznych można zaliczyć nitrowanie oraz sulfonowanie związków aromatycznych?
21. Do jakiego rodzaju reakcji organicznych można zaliczyć proces przebiegający między etenem a wodą bromową?
22. Jaka jest różnica pomiędzy polimeryzacją a polikondensacją?
23. W jaki sposób można otrzymać PCW?
24. Co to jest i w jakim procesie powstaje teflon?
25. Na czym polega i w jaki sposób prowadzi się proces wulkanizacji kauczuków?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Otrzymaj octan etylu w warunkach laboratoryjnych w reakcji estryfikacji kwasu octowego alkoholem etylowym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z przepisami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, wykorzystywanych w doświadczeniu,
- 4) umieścić w kolbie kulistej substraty, tj. absolutny etanol oraz lodowaty kwas octowy i dodać stężony kwas siarkowy(VI),
- 5) przeprowadzić przemianę chemiczną ogrzewając kolbę z mieszaniną reakcyjną pod chłodnicą zwrotną,
- 6) wydzielić produkt reakcji i osuszyć go za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) sodu,
- 7) napisać równanie reakcji chemicznej oraz określić jej typ,
- 8) odszukać i opisać właściwości fizykochemiczne produktu reakcji.
- 9) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- Poradnik chemika analityka,
- kolba kulista – 1 szt.,
- chłodnica zwrotna – 1 szt.,
- łożnia termostatyczna lub czasza grzewcza – 1 szt.,
- rozdzielacz – 1 szt.,
- odczynniki chemiczne: lodowaty kwas octowy, bezwodny (absolutny) alkohol etylowy, siarczan(VI) sodu,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki, okulary),
- instrukcja stanowiskowa.

Uwaga 1. Lodowaty kwas octowy posiada właściwości żrące.

Uwaga 2. Absolutny alkohol etylowy w wyniku spożycia lub inhalacji powoduje silne zatrucie, a większej ilości zgon (dawka śmiertelna dla dorosłych wynosi 5–8 g/kg masy ciała),

Ćwiczenie 2

Przeprowadź sulfonowanie toluenu w warunkach laboratoryjnych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z przepisami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji chemicznych, wykorzystywanych w doświadczeniu,
- 4) umieścić w kolbie kulistej toluen oraz stężony kwas siarkowy i przeprowadzić reakcję ogrzewając mieszaninę reagentów, pod chłodnicą zwrotną,
- 5) wydzielić produkt reakcji przez sączenie,
- 6) napisać równanie reakcji chemicznej oraz określić jej typ,
- 7) scharakteryzować właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu,
- 8) odszukać właściwości fizykochemiczne produktu reakcji.
- 9) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- Poradnik chemika analityka,
- kolba kulista – 1 szt.,
- chłodnica zwrotna – 1 szt.,
- łaźnia termostatyczna lub czasza grzewcza – 1 szt.,
- zestaw do sączenia (kolba ssawkowa, lejek z sączkiem lub lejek Shote'a, pompka wodna) – 1 kpl.,
- odczynniki chemiczne: toluen, stężony kwas siarkowy,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki, okulary),
- instrukcja stanowiskowa.

Uwaga. Stężony kwas siarkowy(VI) jest cieczą silnie żrącą i higroskopijną. Rozlany na skórę powoduje silne, trudno gojące się oparzenia.

Ćwiczenie 3

Przeprowadź reakcję cynku z kwasem solnym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z przepisami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, wykorzystywanych w doświadczeniu,
- 4) przeprowadzić reakcję chemiczną wrzucając kawałek taśmy cynkowej (lub pyłu cynkowego) do próbki z kwasem solnym,
- 5) napisać równanie reakcji chemicznej i scharakteryzować otrzymane produkty,
- 6) określić typ reakcji chemicznej,
- 7) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- Poradnik chemika analityka,
- probówka laboratoryjna – 1 szt.,
- odczynniki: cynk, kwas solny,
- statyw na probówki – 1 szt.,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki, okulary),
- instrukcja stanowiskowa.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:	Tak	Nie
1) klasyfikować typy nieorganicznych reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) klasyfikować typy organicznych reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) podać przykłady przemian nieorganicznych należących do poszczególnych typów reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) podać przykłady przemian organicznych należących do poszczególnych typów reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) stosować nazwy systematyczne i zwyczajowe wybranych związków chemicznych, będących produktami przemysłu chemicznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) wskazać, do jakiego typu należą reakcje otrzymywania: saletry amonowej z amoniaku, wapna gaszonego z tlenku wapnia, sody kalcynowanej z węglanu wapnia?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wskazać, do jakiego typu należą reakcje otrzymywania: etylenu z alkoholu etylowego, FAME z oleju rzepakowego, chlorku winylu z acetyleny oraz kwasu p-toluenosulfonowego z toluenu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) opisać, na czym polega proces dehydratacji, kalcynacji, a także gaszenia wapna?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) opisać, na czym polega proces estryfikacji, addycji i substytucji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) podać różnicę pomiędzy polimeryzacją a polikondensacją?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11) omówić, na czym polega proces utwardzania tłuszczów roślinnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12) podać przykłady związków wielkocząsteczkowych, będących produktami polimeryzacji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13) omówić procesy otrzymywania chlorku winylu?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14) omówić istotę procesu krakingu węglowodorów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
15) zobrazować na przykładzie równania reakcji regułę Markownikowa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.2. Stechiometryczny opis rzeczywistych przemian chemicznych, wydajność reakcji

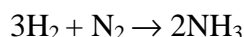
4.2.1 Materiał nauczania

Przemiany chemiczne przebiegające podczas procesów przemysłowych są określane odpowiednimi równaniami chemicznymi. Aby równanie chemiczne było pełne i prawidłowo zapisane musi spełniać trzy podstawowe warunki:

- musi być zgodne z obserwacjami doświadczalnymi czyli określać jakie substancje zanikają a jakie się tworzą podczas reakcji chemicznej,
- musi być zgodne z prawem zachowania masy,
- musi być zgodne z zasadą zachowania ładunku elektrycznego.

Jeżeli spełnione jest prawo zachowania masy oraz ładunku elektrycznego to przyjmuje się, że równanie jest zbilansowane. Równanie zbilansowane zawiera więc taką samą liczbę poszczególnych atomów po prawej i lewej stronie równania, a także sumaryczny ładunek elektryczny po obu stronach równania jest taki sam.

Przykładowo, zbilansowanie równania reakcji syntezy amoniaku z pierwiastków wymaga wstawienia współczynnika 2 przed wzór amoniaku po stronie prawej oraz wstawienia współczynnika 3 przed wzór dwuatomowej cząsteczki wodoru po stronie lewej. Prowadzi to do końcowego zapisu równania w postaci:



Po zbilansowaniu równań chemicznych można je wykorzystać do obliczenia stosunków wagowych pomiędzy substancjami reagującymi a otrzymanymi produktami. W szczególności na podstawie równania chemicznego można wyznaczyć masy produktów wiedząc ile substratów zostało użytych do danego procesu. Niemniej jednak w rzeczywistych warunkach prowadzenia procesów chemicznych powstaje szereg problemów, które powodują, że rzeczywiste ilości otrzymywanych produktów odbiegają od ilości teoretycznie wyznaczonej z równania w ilości, a więc procesy przebiegają z wydajnością mniejszą niż 100%.

Wydajność reakcji jest określona jako iloraz ilości produktu uzyskanego w warunkach rzeczywistych do ilości produktu wyznaczonego z teoretycznego zapisu stechiometrycznego, wyrażony w procentach, co można zapisać następującą zależnością:

$$W = \frac{\text{rzeczywista masa produktu}}{\text{teoretyczna masa produktu}} \times 100 \%$$

Obniżenie wydajności reakcji chemicznych w rzeczywistych warunkach technologicznych wynika głównie z następujących problemów:

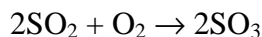
- zanieczyszczenie stosowanych surowców, szczególnie mineralnych (takich jak: wapień, rudy żelaza, boksyty, itp.),
- zastosowanie nierównowagowych ilości reagentów, a więc przynajmniej jeden z wprowadzonych substratów jest w nadmiarze stosunku do formalnego zapisu stechiometrycznego,
- specyfika procesu i instalacji technologicznej, uniemożliwiająca uzyskanie 100% wydajności (np. odwracalność głównej reakcji, występowanie reakcji współbieżnych, a także straty podczas wydzielania produktu na drodze np. destylacji lub krystalizacji).

W dalszej części zostanie przedstawiony przykładowy sposób obliczenia wydajności reakcji, przebiegającej w warunkach rzeczywistych.

Przykład 1

W fabryce chemicznej przeprowadzono katalityczne utlenianie 32 kg ditlenku siarki i otrzymano 35 kg tritlenku siarki. Obliczyć procentową wydajność reakcji.

Rozwiązanie postawionego problemu należy rozpocząć od napisania równania przeprowadzonej reakcji oraz dobrania współczynników stechiometrycznych. Otrzymuje się równanie reakcji chemicznej w postaci:



Do wyznaczenia wydajności reakcji należy wykorzystać wzór w postaci:

$$W = \frac{\text{rzeczywista masa produktu}}{\text{teoretyczna masa produktu}} \times 100 \%$$

We wzorze tym rzeczywista masa produktu, tj. tritlenku siarki jest znana, ponieważ podano ją w zadaniu i wynosi ona 35 kg. Należy zatem wyznaczyć teoretyczną ilość produktu która mogłaby powstać przy stechiometrycznym przebiegu reakcji z wydajnością 100%.

Obliczenie ilości produktu, który powstaje z określonej ilości substratu wymaga dokonywania porównania ilości moli substratu i produktu. W związku z powyższym niezbędne jest przeliczenie w pierwszej kolejności masy zastosowanego substratu na ilość moli, co dokonuje się przy wykorzystaniu wzoru:

$$n = \frac{m}{M}$$

gdzie:

$m = 32$ kg ditlenku siarki, tj. masa ditlenku siarki podana w zadaniu,

$M = 64$ kg/kmol i odpowiada masie molowej ditlenku siarki, wyznaczonej jako suma mas molowych poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład związku chemicznego z uwzględnieniem ilości atomów.

Uwzględniając dane z zadania wyznaczono ilość moli ditlenku siarki poddanego utlenianiu: $n = 32 \text{ kg} : 64 \text{ kg/kmol} = 0,5 \text{ kmol}$

Teoretyczny zapis równania reakcji wskazuje, że utlenienie dwóch moli cząsteczek SO_2 prowadzi do otrzymania dwóch moli SO_3 . Ilości moli poszczególnych związków chemicznych, wynikające ze stechiometrii reakcji, odpowiadają współczynnikom stechiometrycznym przed odpowiednimi wzorami reagentów. Można zatem ułożyć proporcję pozwalającą na wyznaczenie teoretycznej ilości moli powstającego produktu reakcji:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ kmole } \text{SO}_2 \text{ — } 2 \text{ kmoli } \text{SO}_3 \\ 0,5 \text{ kmol } \text{SO}_2 \text{ — } x \text{ kmoli } \text{SO}_3 \end{array}$$

Pierwszy wiersz proporcji odnosi się do wartości teoretycznych, wynikających z równania reakcji, a drugi do wielkości wyznaczonych w oparciu o dane w zadaniu.

Z proporcji powyższej wyznacza się ilość moli SO_3 , która powstałaby teoretycznie podczas utlenienia 32 kg SO_2 :

$$X = (0,5 \cdot 2) : 2 = 0,5 \text{ kmol}$$

Następnie należy dokonać przeliczenia ilości moli SO_3 na jego masę, stosując przekształcony wzór na ilość moli:

$$m = n \cdot M$$

Stąd masa SO_3 , która mogłaby powstać teoretycznie z 32 kg ditlenku siarki wynosi:

$$m = 0,5 \text{ kmol} \cdot 80 \text{ kg/kmol} = 40 \text{ kg}$$

Zatem wydajność reakcji wynosi:

$$W = 35 \text{ kg}/40 \text{ kg} \cdot 100\% = \mathbf{87,5\%}$$

Odpowiedź. Wydajność przeprowadzonej reakcji chemicznej wynosi 87,5%.

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. W jaki sposób można otrzymać amoniak?
2. Jakie warunki musi spełniać zbilansowane równanie reakcji chemicznej?
3. Co to jest wydajność reakcji?
4. Co wpływa na wydajność reakcji chemicznej przebiegającej w warunkach rzeczywistych?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz wydajność procentową reakcji 15 g siarkowodoru z tlenem, podczas której powstaje woda i 8,6 g siarki.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać równanie reakcji chemicznej i dobrać współczynniki stechiometryczne,
- 3) odszukać stosowne wzory obliczeniowe,
- 4) dokonać obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

Ćwiczenie 2

Oblicz wydajność procentową reakcji 20 g siarczanu(VI) miedzi(II) z siarkowodorem, podczas której powstaje 11,75 g siarczku miedzi(II).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać równanie reakcji chemicznej i dobrać współczynniki stechiometryczne,
- 3) określić typ reakcji chemicznej,
- 4) odszukać stosowne wzory obliczeniowe,
- 5) dokonać obliczeń,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

Ćwiczenie 3

Oblicz ile procent zanieczyszczeń zawierał kamień wapienny, jeżeli podczas prażenia 100 kg tego minerału uzyskano 40 kg wapna palonego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać równanie reakcji chemicznej i dobrać współczynniki stechiometryczne,
- 3) określić typ reakcji chemicznej,
- 4) odszukać stosowne wzory obliczeniowe,
- 5) dokonać obliczeń,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) podać, jakie warunki musi spełnić zbilansowane równanie reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) dobierać współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) stosować pojęcie mola i wzór na ilość moli w obliczeniach stechiometrycznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) dokonywać obliczeń stechiometrycznych procesów przebiegających w warunkach rzeczywistych, a więc z uwzględnieniem wydajności reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) dokonywać obliczeń stechiometrycznych z uwzględnieniem stopnia zanieczyszczenia substratów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.3. Efekty energetyczne towarzyszące reakcjom chemicznym, reakcje egzotermiczne i endotermiczne

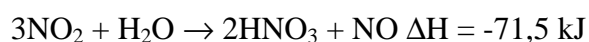
4.3.1. Materiał nauczania

Zmiana energii wewnętrznej układu reakcyjnego następuje wyłącznie na skutek wymiany ciepła lub pracy z otoczeniem i jest opisywana I zasadą termodynamiki. Zgodnie z tą zasadą zmiana energii wewnętrznej układu jest sumą algebraiczną energii wymienionej z otoczeniem na sposób pracy W i energii wymienionej na sposób ciepła Q . Pierwszą zasadę termodynamiki można przedstawić równaniem:

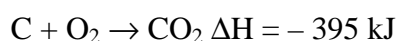
$$\Delta U = W + Q$$

Ilość energii cieplnej pochłoniętej lub oddanej przez układ reakcyjny podczas przebiegającego procesu chemicznego jest określana za pomocą tzw. entalpii. W przypadku dostarczania energii do układu entalpia przyjmuje znak dodatni, natomiast w przypadku przekazywania energii z układu do otoczenia entalpia przyjmuje znak ujemny. Reakcje, podczas których energia przepływa z układu do otoczenia noszą nazwę reakcji egzoenergetycznych. Natomiast jeżeli kierunek przepływu energii jest odwrotny to reakcję nazywa się endoenergetyczną. Rozpatrując efekt energetyczny reakcji wyłącznie na sposób ciepła (ΔQ) można przyjąć, że w przypadku reakcji egzotermicznych emitowane ciepło przyjmuje znak dodatni, natomiast w reakcjach endotermicznych ciepło przyjmuje znak ujemny. Podsumowując można stwierdzić, że:

- dla reakcji egzotermicznych: $\Delta H < 0$, natomiast $\Delta Q > 0$,
 - dla reakcji endotermicznych: $\Delta H > 0$, natomiast $\Delta Q < 0$,
- Poniżej przedstawiono przykłady reakcji egzotermicznych:
- otrzymywanie kwasu azotowego(V), wg reakcji:



- całkowite spalanie węgla, wg reakcji:



- otrzymywanie saletry amonowej, wg reakcji:

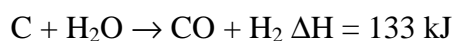


- gaszenie wapna, wg reakcji:

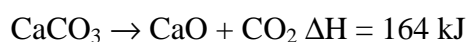


Natomiast przykładami reakcji endotermicznych są:

- otrzymywanie gazu syntezowego, wg reakcji:



- prażenie wapienia i otrzymywanie wapna palonego, wg reakcji:



- proces kalcynacji, wg reakcji:



- otrzymywanie butadienu w procesie Houdry, wg reakcji:



Przy wyznaczaniu efektów energetycznych reakcji chemicznych stosuje się podstawowe prawo termodynamiki, zwane prawem Hessa. Jeżeli układ ulegający przemianie może wymienić z otoczeniem energię na sposób ciepła i ewentualnie na sposób pracy zmiany objętości, to ilość energii wymienionej na sposób ciepła między układem a otoczeniem zależy tylko od stanu początkowego i końcowego układu, a nie zależy od drogi przemiany pod warunkiem, że wszystkie etapy zachodzą pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze. Z prawa Hessa wynikają następujące wnioski:

- równania termochemiczne można dodawać i odejmować podobnie jak równania algebraiczne,
- efekt cieplny procesu jest równy sumie efektów cieplnych wszystkich stadiów przejściowych,
- efekt cieplny reakcji jest równy różnicy między sumą ciepł tworzenia produktów i sumą ciepł tworzenia substratów (z uwzględnieniem liczby moli każdego reagenta):

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{tw.}^0 (\text{produkty}) - \sum \Delta H_{tw.}^0 (\text{substraty})$$

- efekt cieplny reakcji jest równy różnicy między sumą ciepł spalania substratów i sumą ciepł spalania produktów (z uwzględnieniem liczby moli poszczególnych reagentów):

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{spal.}^0 (\text{substratów}) - \sum \Delta H_{spal.}^0 (\text{produktów})$$

- efekt cieplny reakcji chemicznej można wyznaczyć jako różnicę pomiędzy sumą energii wiązań występujących w cząsteczkach substratów a sumą energii wiązań występujących w cząsteczkach produktów:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{wiąz.}^0 (\text{substraty}) - \sum \Delta H_{wiąz.}^0 (\text{produktów})$$

Sposób postępowania podczas wyznaczania całkowitych efektów cieplnych reakcji w oparciu o znane wartości entalpii tworzenia, entalpii spalania, energii wiązań lub efektów cieplnych reakcji pośrednich zostanie omówiony na bazie wybranych przykładów.

Przykład 1

Posługując się tabelarycznymi wartościami ciepła spalania gazowego acetylenu i ciekłego benzenu oblicz entalpię standardową reakcji trimeryzacji acetylenu, przebiegającą według równania: $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{c})$.

Tabelaryczne wartości entalpii spalania wynoszą:

- dla benzenu: – 3268 kJ/mol,
- dla acetylenu: – 1300 kJ/mol.

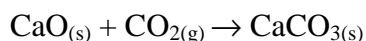
Proces biegnie zgodnie z równaniem reakcji $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$. Zgodnie z podaną wcześniej informacją od sumy ciepł spalania substratów odejmuje się sumę ciepł spalania produktów. Tak więc:

$$\Delta H = 3\Delta H_{\text{acetylenu}} - \Delta H_{\text{benzenu}} = 3 \cdot (-1300 \text{ kJ}) - (-3268 \text{ kJ}) = -632 \text{ kJ}$$

Odpowiedź Entalpia reakcji trimeryzacji acetylenu wynosi -632 kJ

Przykład 2

Obliczyć efekt cieplny reakcji na podstawie tabelarycznych entalpii tworzenia poszczególnych związków chemicznych.



Wykorzystując dane tabelaryczne ustalono następujące wartości entalpii tworzenia:

- $\Delta H_{tw} \text{CaO} = -636 \text{ kJ/mol}$,

- $\Delta H_{\text{tw}} \text{CO}_2 = -394 \text{ kJ/mol}$,
- $\Delta H_{\text{tw}} \text{CaCO}_3 = -1210 \text{ kJ/mol}$.

Efekt cieplny reakcji jest równy różnicy między sumą ciepł tworzenia produktów i sumą ciepł tworzenia substratów (z uwzględnieniem liczby moli każdego reagenta). W związku z powyższym efekt cieplny może być zapisany relacją:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{tw}} \text{CaCO}_3 - (\Delta H_{\text{tw}} \text{CaO} + \Delta H_{\text{tw}} \text{CO}_2)$$

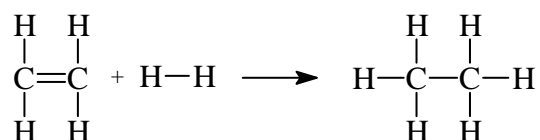
Podstawiając do przedstawionej zależności, odczytane z tabel wartości entalpii tworzenia, można wyznaczyć efekt cieplny rozważanej reakcji syntezy węgla wapnia.

$$\Delta H = -1210 \text{ kJ} - [-636 \text{ kJ} + (-394 \text{ kJ})] = -1210 \text{ kJ} + 636 \text{ kJ} + 394 \text{ kJ} = -180 \text{ kJ}$$

Odpowiedź Efekt cieplny, opisany entalpią, dla rozważanej reakcji wynosi -180 kJ.

Przykład 3

Znając energie wiązań występujących w cząsteczkach substratów i produktów obliczyć entalpię uwodornienia etenu, przebiegającego według reakcji:



Wartości energii wiązań:

- H-H – 436 kJ;
- H-C – 415 kJ;
- C-C – 348 kJ;
- C=C – 612 kJ.

Zakłada się, że podczas reakcji zostają rozerwane wszystkie wiązania występujące w cząsteczkach substratów, a następnie powstaje określona ilość wiązań w cząsteczkach produktów. W związku z powyższym efekt energetyczny reakcji jest różnicą pomiędzy energią uwolnioną podczas rozerwania wiązań w substratach a energią spożytkowaną do wytworzenia wiązań produktach.

W celu rozwiązania postawionego problemu należy określić, na podstawie danych tabelarycznych, energie wiązań w substratach. Rozerwanie jednego wiązania C=C powoduje uwolnienie 612 kJ energii oraz rozerwanie czterech wiązań C-H powoduje uwolnienie 4 x 415 kJ energii, co daje łącznie 1660 kJ energii w wyniku rozerwania wiązań węgiel-wodór.

Następnie należy określić ilość energii potrzebnej do powstania wiązań w cząsteczkach produktów. Utworzenie jednego wiązania C-C wymaga 348 kJ energii, a utworzenie sześciu wiązań C-H wymaga 6x415 kJ energii.

Łączna ilość energii uwolniona podczas rozerwania wiązań w substratach: **2708 kJ**

Łączna ilość energii wykorzystana do wytworzenia wiązań w produktach: **2836 kJ**

W związku z powyższym efekt energetyczny reakcji można wyznaczyć z następującej zależności:

$$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{substr.}} - \Sigma \Delta H_{\text{prod.}} = 2708 \text{ kJ} - 2838 \text{ kJ} = -130 \text{ kJ}$$

Odpowiedź. Efekt energetyczny reakcji uwodornienia etenu określany za pomocą entalpii wynosi -130 kJ.

4.3.2. Pytania sprawdzające

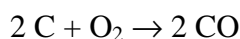
Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest energia wewnętrzna układu?
2. Co opisuje entalpia?
3. Co to jest reakcja egzotermiczna?
4. Co to jest reakcja endotermiczna?
5. Jaki znak ma entalpia reakcji endotermicznej oraz egzotermicznej?
6. Jakie wnioski wynikają z prawa Hessa?
7. Na podstawie jakich wartości entalpii można obliczyć ciepło reakcji?
8. W jaki sposób wyznacza się entalpię reakcji na podstawie energii wiązań?
9. W jaki sposób wyznacza się entalpię reakcji na podstawie entalpii spalania reagentów reakcji głównej?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz entalpię tworzenia tlenku węgla(II) w wyniku niepełnego spalania węgla, przebiegającego zgodnie z równaniem:



znając entalpie spalania węgla i tlenku węgla:

- $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \Delta H = -394 \text{ kJ}$
- $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \Delta H = -283 \text{ kJ}$

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

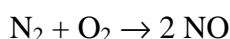
- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) opracować sposób realizacji obliczeń na podstawie wniosków z prawa Hessa,
- 3) dokonać stosownych przekształceń reakcji spalania węgla i tlenku węgla,
- 4) dokonać obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- tablice chemiczne,
- kalkulator.

Ćwiczenie 2

Na podstawie wartości energii wiązań, odszukanych w tablicach chemicznych, oszacuj entalpię reakcji, przebiegającej w fazie gazowej, zgodnie z równaniem:



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) określić rodzaje wiązań, które są rozrywane, a następnie powstają w wyniku reakcji,
- 3) odszukać wartości energii odpowiednich wiązań,

- 4) dokonać obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- tablice chemiczne,
- kalkulator.

4.3.4. Sprawdzian postępów

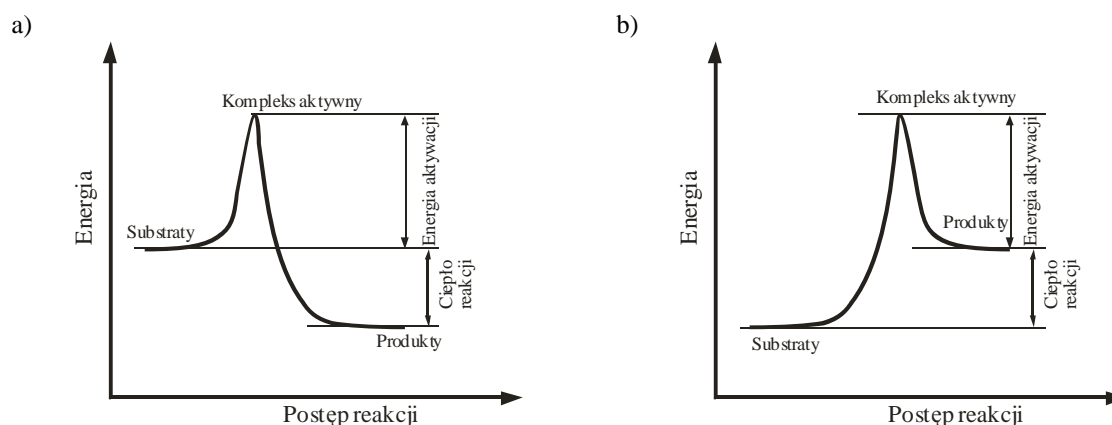
Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) rozróżniać reakcje egzotermiczne i endotermiczne na podstawie wartości entalpii przemiany oraz ciepła reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady przemysłowych reakcji egzo- i endotermicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wymienić i stosować wnioski z prawa Hessa?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) odszukiwać wartości energii wiązań w tablicach chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) obliczać efekty energetyczne reakcji chemicznych na podstawie energii wiązań substratów i produktów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) obliczać efekty energetyczne reakcji chemicznych na podstawie entalpii spalania reagentów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) obliczać efekty energetyczne reakcji chemicznych na podstawie entalpii tworzenia poszczególnych związków chemicznych, biorących udział w przemianie chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.4. Szybkość reakcji chemicznej. Wpływ stężenia i temperatury na szybkość reakcji

4.4.1. Materiał nauczania

Szybkość reakcji chemicznych zależy od tzw. zderzeń efektywnych poszczególnych cząstek substratu, umożliwiających przebieg reakcji chemicznych. Zderzenia takie mogą wystąpić tylko wówczas, gdy cząstki chemiczne obdarzone są dostatecznie wysoką energią, nazywaną energią aktywacji. Zgodnie z teorią stanu przejściowego (kompleksu aktywnego) substraty przed przejściem w produkty tworzą kompleks aktywny, nie będący jeszcze produktem, ale jednocześnie będący czymś więcej niż wzbudzonym substratem, w którym nastąpiły już częściowe przegrupowania oraz zmiana energii poszczególnych wiązań. Kompleks aktywny charakteryzuje się wyższą energią wewnętrzną niż suma substratów czy suma produktów (rys. 1). Zatem substraty, zanim osiągną stan produktów muszą uzyskać energię wewnętrzną odpowiadającą kompleksowi aktywnemu, bez względu na to czy po zakończeniu reakcji energia produktów będzie wyższa (reakcja endotermiczna) czy niższa (reakcja egzotermiczna) od substratów. Ta energetyczna przeszkoda na drodze od substratu do produktu jest najczęściej głównym wyznacznikiem szybkości reakcji, całkowicie ją niekiedy uniemożliwiając.



Rys. 1. Zmiany energii wewnętrznej reagentów podczas reakcji chemicznej: a) egzotermicznej, b) endotermicznej

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest ubytek liczby moli substratów i przyrost liczby moli produktów w jednostce czasu oraz w jednostkowej objętości układu reakcyjnego. Na szybkość reakcji wpływają przede wszystkim następujące czynniki:

- stężenie reagentów – ze wzrostem stężenia rośnie całkowita ilość zderzeń efektywnych, a tym samym wzrasta szybkość reakcji,
- temperatura – wzrost temperatury powoduje na ogół wzrost szybkości reakcji (zgodnie z regułą van't Hoffa, wg której wzrost temperatury o 10 stopni prowadzi do dwu lub czterokrotnego wzrostu szybkości reakcji),
- obecność katalizatora, który obniża energię aktywacji, przyspieszając reakcję chemiczną.

Duży wpływ na szybkość reakcji posiada również stan skupienia reagentów, toteż reakcje w układach jednorodnych (ciecz-ciecz, gaz-gaz) są szybsze niż w układach niejednorodnych. W układach niejednorodnych reakcje biegają na granicy faz, dlatego w tym wypadku dużą rolę odgrywa proces dyfuzji substratów do strefy reakcyjnej, na który ma wpływ stopień rozdrobnienia reagentów. Im większe rozdrobnienie substancji reagujących tym większa szybkość przemiany chemicznej.

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest energia aktywacji?
2. Co to jest kompleks aktywny?
3. Jaką energię w porównaniu do substratów posiada kompleks aktywny?
4. Co jest miarą szybkości reakcji?
5. Co określa reguła van't Hoffa?
6. W jaki sposób na szybkość reakcji wpływa stężenie reagentów?
7. W jaki sposób na szybkość reakcji wpływa katalizator?
8. W jaki sposób na szybkość reakcji wpływa temperatura?
9. W jaki sposób na szybkość reakcji wpływa stan skupienia reagentów?
10. Jaką energię wewnętrzną w porównaniu do substratów będą posiadały produkty reakcji egzotermicznej?
11. Jak wpływa stopień rozdrobnienia substratu na szybkość reakcji?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zbadaj wpływ rozdrobnienia i stanu powierzchni ciała stałego na szybkość reakcji węgla wapnia z kwasem solnym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) przygotować dwa, możliwie jednakowe, kawałki kredy, przy czym jeden z nich rozdrobnić,
- 5) wsypać otrzymany proszek do jednej probówki, a do drugiej wrzucić nierozdrobnioną kredę,
- 6) wlać jednakową ilość kwasu solnego do obu probówek, umieszczonych w statywach laboratoryjnych,
- 7) zanotować obserwacje oraz zapisać równanie reakcji,
- 8) porównać otrzymane wyniki i zapisać wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- probówki – 2 szt.,
- statywy laboratoryjne wraz z uchwyty – 2 szt.,
- odczynniki chemiczne: kreda (węgiel wapnia), kwas solny,
- materiały pomocnicze: bibuła filtracyjna oraz przyrząd do rozdrabniania kredy,
- materiały piśmiennicze,
- instrukcja stanowiskowa.

Uwaga. Kwas solny jest substancją żrącą oraz drażniąco oddziałuje na układ oddechowy człowieka.

Ćwiczenie 2

Zbadaj wpływ zmian temperatury na szybkość reakcji tiosiarczanu(VI) sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) z kwasem siarkowym(VI)

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) przygotować łąźnie wodne (zlewki zawierające wodę destylowaną) i umieścić w nich termometry,
- 5) przygotować dwa termostaty i umieścić w nich łąźnie wodne, trzecią łąźnię z umieszczonym termometrem pozostawić w warunkach otoczenia,
- 6) uruchomić termostaty i podgrzać wodę w zlewkach do temperatury odpowiednio w zlewce pierwszej o 10°C wyższej od temperatury otoczenia, a w zlewce drugiej o 20°C wyższej od temperatury otoczenia,
- 7) wstawić do wszystkich trzech łąźni wodnych, po dwie próbówki zawierające: jedna próbówka – roztwór kwasu siarkowego, druga próbówka – wodny roztwór tiosiarczanu(VI) sodu,
- 8) przenieść, po 15 minutowym termostatowaniu do próbówki z tiosiarczanem(VI) sodu 1 kroplę kwasu siarkowego(VI) za pomocą bagietki, z próbówki znajdującej się w tej samej łąźni, jednocześnie uruchamiając stoper i mierząc czas od wkroplenia kwasu siarkowego do wystąpienia wyraźnej opalescencji w próbówce (doświadczenie to należy wykonać dla każdego zestawu osobno, w tym także dla próbówek umieszczonych w łąźni pozostawionej w temperaturze pokojowej),
- 9) zapisać obserwacje, w szczególności czas pojawienia się opalescencji w każdym z trzech układów, znajdujących się w różnych temperaturach,
- 10) zapisać równanie reakcji i wyjaśnić przyczynę występowania opalescencji,
- 11) porównać otrzymane wyniki i zapisać wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- próbówki – 6 szt.,
- zlewki laboratoryjne o pojemności 250 cm^3 – 3 szt.,
- termometry o zakresie $0\text{--}100^\circ\text{C}$ i dokładności odczytu $0,5^\circ\text{C}$ – 3 szt.,
- termostat laboratoryjny, pozwalający utrzymać temperaturę z dokładnością do $0,5^\circ\text{C}$,
- odczynniki chemiczne: wodny roztwór tiosiarczanu sodu, wodny roztwór kwasu siarkowego(VI),
- stoper,
- materiały pomocnicze: bagietki – 3 szt.,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki, okulary),
- instrukcja stanowiskowa.

Uwaga. Kwas siarkowy(VI) jest substancją żrącą, powodująca trudno gojące się oparzenia.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) określić miarę szybkości reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określić, jakie czynniki wpływają na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) określić wpływ zmian temperatury na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) określić wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) określić wpływ ciśnienia na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) określić wpływ zmian stanu skupienia reagentów na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) określić wpływ rozdrobnienia reagentów na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) określić wpływ katalizatora na szybkość reakcji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

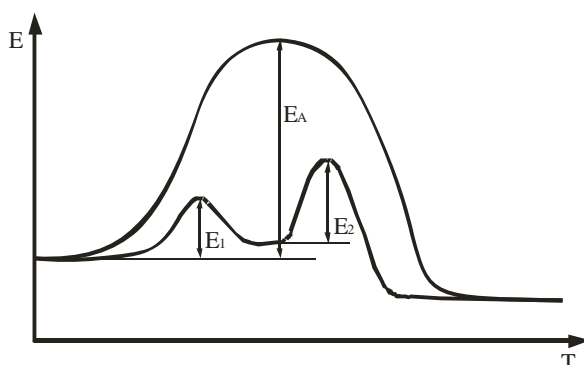
4.5. Katalizatory reakcji chemicznych. Kataliza w układzie jednorodnym i niejednorodnym

4.5.1. Materiał nauczania

Aby ułatwić pokonanie bariery energetycznej związanej z energią aktywacji można albo dostarczyć do środowiska reakcji więcej energii (np. ogrzewanie) albo zastosować substancję, która łatwo reaguje z substratem (mała energia aktywacji), a powstały związek łatwo przechodzi w produkt końcowy (także niska energia aktywacji). Substancję, która w ten sposób ułatwia przejście od substratów do produktów nazywamy katalizatorem. Katalizator po przejściu substratów w produkty całkowicie się odtwarza, stąd niekiedy można spotkać się ze sformułowaniem, że katalizator jest to substancja nie biorąca udziału w reakcji, a jedynie ułatwiająca jej przebieg.

Działanie katalizatora polega na zamianie jednej dużej energii aktywacji (bez katalizatora) na dwie, lub więcej, mniejszych energii aktywacji. Innymi słowy droga od substratów do produktów zostaje zamieniona na ciąg reakcji elementarnych z udziałem katalizatora, o niskich energiach aktywacji poszczególnych etapów, co schematycznie przedstawiono na rys. 2.

Jeżeli reakcja bez katalizatora wymaga energii aktywacji E_A to w obecności katalizatora, dwie reakcje wykazują energię aktywacji E_1 i E_2 , przy czym każda z nich jest mniejsza od E_A (rys. 2).



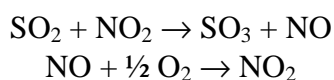
Rys. 2. Wpływ katalizatora na energię aktywacji reakcji

Wzrost szybkości reakcji wynika z niższej energii aktywacji kolejnych etapów w porównaniu z energią aktywacji jednoetapowej przemiany bez katalizatora. W niektórych reakcjach konieczne jest spowolnienie jej szybkości. Substancja, która zmniejsza szybkość reakcji nosi nazwę inhibitora.

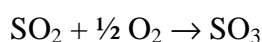
Kataliza homogeniczna

Katalizator może stanowić jeden ze składników jednorodnej fazy (gazowej lub ciekłej), w której zachodzi reakcja – mówi się wówczas o katalizie homogenicznej, jednorodnej, jednofazowej.

Przykładem reakcji katalitycznej jednofazowej może być utlenianie SO_2 do SO_3 w komorowej metodzie produkcji kwasu siarkowego:



Po zsumowaniu równań reakcji stronami uzyskuje się sumaryczne równanie reakcji:



Wszystkie składniki reakcji, tj.: substraty (SO₂, O₂), katalizator (NO₂) oraz produkt (SO₃) są substancjami gazowymi i tworzą układ jednofazowy.

Kataliza heterogeniczna

Jeśli katalizator stanowi odrębną fazę w układzie reagującym to katalizowana reakcja przebiega na granicy faz i wówczas mamy do czynienia z katalizą niejednorodną (heterogeniczną, wielofazową). Najczęściej katalizator jest wtedy ciałem stałym, reakcja zaś przebiega pomiędzy substancjami gazowymi. Np. katalityczne syntezy: NH₃, SO₃, CH₃OH prowadzone są przeważnie z udziałem katalizatora stałego (metal lub tlenku metalu). W tabeli 3 zestawiono przykłady reakcji katalitycznych w układzie heterogenicznym wraz z porównaniem energii aktywacji reakcji przebiegającej bez katalizatora oraz katalizowanej różnymi metalami.

Tabela 3. Wpływ katalizatora na energię aktywacji wybranych reakcji chemicznych

Reakcja	Katalizator	Energia aktywacji [kJ/mol]
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	brak	335
	wolfram	163
	osm	197
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	brak	184
	platyna	105
	złoto	59
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	brak	247
	platyna	138
	złoto	121

4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest katalizator?
2. Co to jest inhibitor?
3. Jak wpływa katalizator na energię aktywacji reakcji chemicznej?
4. Czy podczas reakcji chemicznej ubywa katalizatora?
5. Na czym polega kataliza homogeniczna?
6. Na czym polega kataliza heterogeniczna?
7. Jakie substancje są stosowane jako katalizatory?

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zbadaj katalityczny rozkład nadtlenu wodoru.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) wprowadzić do dwóch probówek taką samą ilość 10%-owego roztworu nadtlenu wodoru,

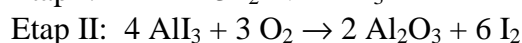
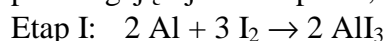
- 5) wprowadzić do jednej z probówek kilka ziarenek ditlenku manganu,
- 6) porównać szybkość rozkładu nadtlenu wodoru w poszczególnych probówkach,
- 7) zapisać równanie reakcji i sprecyzować wnioski.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- probówki – 2 szt,
- odczynniki chemiczne: roztwór nadtlenu wodoru, ditlenek manganu,
- materiały piśmiennicze,
- literatura zgodna z punktem 6 poradnika dla ucznia,
- instrukcja stanowiskowa.

Ćwiczenie 2

Zidentyfikuj wzór chemiczny katalizatora oraz ustal wzór produktu przejściowego reakcji przebiegającej dwuetapowo, zgodnie z poniższymi równaniami reakcji:



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) odszukać definicję katalizatora i określić rolę jaką spełnia podczas reakcji chemicznej,
- 3) dokonać stosownych przekształceń reakcji spalania węgla i tlenku węgla,
- 4) ustalić wzór katalizatora i produktu pośredniego przedstawionej przemiany,
- 5) zapisać końcowe (wypadkowe) równanie reakcji, przebiegającej w dwóch wymienionych etapach,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze.

Ćwiczenie 3

Wyznacz wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej glinu z jodem.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) wsypać do probówki za pomocą łyżeczki laboratoryjnej niewielką ilość proszku glinowego oraz dobrze roztartego jodu krystalicznego,
- 5) wymieszać zawartość probówki,
- 6) zapisać obserwacje,
- 7) dodać do tej probówki jedną kroplę wody,
- 8) zanotować obserwacje,
- 9) porównać obserwacje przed wprowadzeniem wody i po jej dodaniu do probówki,
- 10) zapisać równanie reakcji i sformułować wnioski, w szczególności dotyczące wpływu dodatku wody na szybkość przebiegu reakcji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- próbka – 1 szt.,
- odczynniki chemiczne: proszek glinu, krystaliczny jod, woda destylowana,
- sprzęt pomocniczy: bagietka, łyżeczka laboratoryjna,
- materiały piśmiennicze,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki),
- instrukcja stanowiskowa.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) zdefiniować pojęcie energii aktywacji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) charakteryzować wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) charakteryzować wpływ inhibitora na szybkość reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) uzasadnić konieczność stosowania katalizatorów i inhibitorów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) wskazać różnice pomiędzy katalizą homogeniczną i heterogeniczną?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) podać przykładowe katalizatory reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) podać przykłady przemysłowych procesów chemicznych przebiegających z udziałem katalizatorów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.6. Reakcje nieodwracalne i odwracalne oraz równowaga reakcji chemicznej

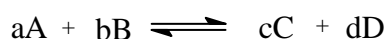
4.6.1. Materiał nauczania

Reakcja nieodwracalna, to taka przemiana, w której powstające produkty, uzyskane z wydajnością bliską 100%, nie reagują ze sobą. Praktycznie przyjmuje się, że reakcjami nieodwracalnymi są takie, podczas których powstaje produkt opuszczający środowisko reakcyjne lub produkt słabo zdysocjowany. Można zatem przyjąć, że reakcjami nieodwracalnymi są przemiany w których:

- powstaje nierozpuszczalny produkt, co przejawia się wytrąceniem osadu,
- wydziela się produkt gazowy,
- powstaje słabo zdysocjowany produkt, np. woda w reakcji zobojętniania.

Reakcje odwracalne, czyli takie, w których między substratami a produktami ustala się stan równowagi ilościowej w danych warunkach. Zarówno reakcja substrat-produkt jak i produkt-substrat przebiega samorzutnie.

Ze względu na powszechność reakcji odwracalnych szczególną uwagę zwraca się na możliwość wpływania na stan równowagi. Należy jednak rozpocząć od scharakteryzowania samego stanu równowagi reakcji opisanej równaniem:

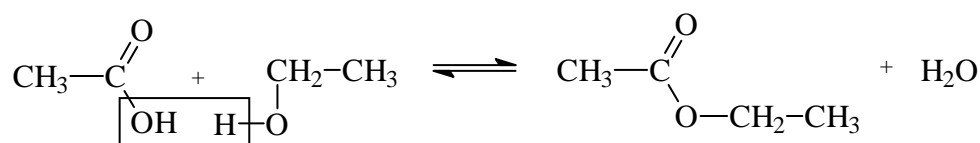


Stała równowagi odwracalnej przyjmuje postać:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Wzory zapisane w nawiasach kwadratowych oznaczają, według przyjętych zasad, stężenia molowe odpowiednich reagentów. Przedstawiona relacja, opisująca stałą równowagi chemicznej, stanowi prawo działania mas lub inaczej prawo równowagi chemicznej, które sformułowali Guldberg i Waagi.

Przykładem organicznej reakcji odwracalnej jest estryfikacja (np. otrzymywanie octanu metylu, w reakcji kwasu karboksylowego z alkoholem etylowym), którą można zapisać równaniem:

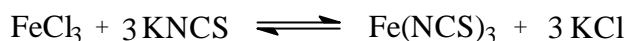


Stała równowagi takiej reakcji jest opisana następującym równaniem:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

Stan równowagi (stężenia wszystkich czterech składników w stanie równowagi, a dokładniej ich stosunek) będzie niezależny od kierunku reakcji. Warto pamiętać także, że katalizator nie przesuwa równowagi, a jedynie przyspiesza moment jej osiągnięcia.

Natomiast przykładem nieorganicznej reakcji odwracalnej jest reakcja soli żelaza(III) z rodankiem potasowym, czyli siarczokcyjaniem potasowym (KNCS), która przebiega zgodnie z równaniem:

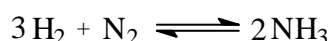


W takim przypadku stała równowagi reakcji będzie wyrażona następującym wzorem:

$$K = \frac{[Fe(NCS)_3][KCl]^3}{[FeCl_3][KNCS]^3}$$

Jednocześnie należy zaznaczyć, iż przemiana ta jest reakcją charakterystyczną dla związków żelaza(III), które można zidentyfikować po krwistoczerwonym zabarwieniu, wynikającym z obecności jonów NCS^- w środowisku lekko kwaśnym. Nadmiar jonów NCS^- powoduje tworzenie się jonów kompleksowych, przy czym wzrasta intensywność zabarwienia. Natomiast sole żelaza(II) nie dają tej reakcji.

Kolejnym przykładem reakcji odwracalnej i wykorzystywanej na skalę przemysłową jest synteza amoniaku z pierwiastków, przebiegająca według równania:



Stała równowagi tej reakcji może być opisana zależnością:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]}$$

Reakcję tę wykonuje się na skalę przemysłową, gdyż amoniak odgrywa istotne znaczenie w gospodarce narodowej (m.in. jest stosowany w urządzeniach chłodniczych, do wyrobu sztucznych nawozów oraz materiałów wybuchowych). Dla przyspieszenia reakcji stosuje się katalizatory; w tym celu mogą być użyte: osm, platyna, nikiel, żelazo. Największe zastosowanie jako katalizator w przemyśle syntezy amoniaku znajduje żelazo z domieszkami innych metali. Zwiększenie ciśnienia poprawia wydajność, natomiast wyższa temperatura obniża ją zwiększając za to szybkość reakcji. Efekt ten wynika bezpośrednio z reguły Le Chateliera i Brauna, którą omówiono szczegółowo w następnym rozdziale niniejszego poradnika. Niemniej jednak metody techniczne muszą być stosowane w warunkach kompromisowych z możliwie dużą prędkością i optymalną wydajnością. Produkuje się więc amoniak wobec katalizatorów, w temperaturze ok. $+500^\circ C$, pod ciśnieniem (zależnie od metody) w granicach od 200 do 1000 atm.

4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest reakcja nieodwracalna?
2. Co to jest reakcja odwracalna?
3. Co to jest stała równowagi reakcji?
4. Jakim wzorem można określić stałą równowagi reakcji otrzymywania amoniaku z pierwiastków?
5. Jakie warunki technologiczne są optymalne dla odwracalnej reakcji syntezy amoniaku?
6. Jakim wzorem można opisać stałą równowagi reakcji estryfikacji kwasu octowego za pomocą alkoholu etylowego?

4.6.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz stężenia wyjściowe wodoru i azotu biorących udział w reakcji tworzenia amoniaku, jeżeli w stanie równowagi stężenia poszczególnych reagentów wynosiły: azotu 3 mol/dm^3 , wodoru 9 mol/dm^3 , amoniaku 4 mol/dm^3 .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać i zbilansować równanie przebiegającej reakcji,
- 3) sformułować wzór opisujący stałą przebiegającej reakcji,
- 4) określić stężenia reagentów w stanie równowagi,
- 5) dokonać obliczeń,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

Ćwiczenie 2

Oblicz stałą równowagi reakcji:



Jeżeli stężenia substancji w stanie równowagi wynoszą odpowiednio: $[\text{NO}_2] = 0,06 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{NO}] = 0,24 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{O}_2] = 0,12 \text{ mol/dm}^3$.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać i zbilansować równanie przebiegającej reakcji,
- 3) sformułować wzór opisujący stałą przebiegającej reakcji,
- 4) określić stężenia substratów i produktów,
- 5) dokonać obliczeń,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) wskazać różnice pomiędzy reakcjami odwracalnymi i nieodwracalnymi?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określać zależności opisujące stałą równowag reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) podać przykłady reakcji odwracalnych wykorzystywanych w przemysłowych procesach technologicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) dokonywać obliczeń przy wykorzystaniu wzorów opisujących stałą równowagi reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.7. Reguła Le Chateliera i Brauna. Wpływ zmian stężenia, ciśnienia i temperatury na stan równowagi chemicznej

4.7.1. Materiał nauczania

Wpływ czynników zewnętrznych na przesunięcie równowagi reakcji odwracalnej określa tzw. reguła przekory sformułowana przez Le Chateliera i Brauna. Reguła przekory głosi, iż jeżeli układ będący w stanie równowagi poddamy działaniu zewnętrznemu, tj. zmianie stężenia reagentów, zmianie ciśnienia lub zmianie temperatury, to w układzie tym przesuwa się równowaga chemiczna w kierunku kompensacji tych zmian.

Wpływ stężenia reagentów na równowagę reakcji chemicznych:

- dodatek substratu lub usunięcie produktu z układu w stanie równowagi przesuwa równowagę w prawo (w kierunku wzrostu stężenia produktów),
- dodatek produktu lub usuwanie substratu powoduje przesunięcie równowagi w lewo (w kierunku wzrostu stężenia substratów).

Zmiany stężenia reagentów przesuując równowagę nie powodują zmian w wartości stałej równowagi reakcji.

Wpływ temperatury na równowagę reakcji chemicznej:

- podwyższenie temperatury układu, w którym przebiega reakcja egzotermiczna powoduje przesunięcie równowagi w lewo, natomiast obniżenie temperatury takiego układu powoduje przesunięcie równowagi w prawo,
- podwyższenie temperatury układu, w którym przebiega reakcja endotermiczna powoduje przesunięcie równowagi w prawo, natomiast ochłodzenie takiego układu powoduje przesunięcie równowagi reakcji w lewo.

Należy również zaznaczyć, że zmiana temperatury powoduje nie tylko przesunięcie równowagi reakcji, ale wpływa także na wartość stałej równowagi reakcji, które ze wzrostem temperatury wzrastają dla reakcji endotermicznych, a maleją dla reakcji egzotermicznych.

Wpływ ciśnienia na równowagę reakcji jest możliwy tylko wówczas, gdy reakcja przebiega w fazie gazowej, a więc wszystkie substraty i produkty są gazami. W innym przypadku ciśnienie nie wpływa na przesunięcie równowagi reakcji odwracalnych. W przypadku zmian ciśnienia w układzie, w którym przebiegają reakcje odwracalne obserwuje się następujące prawidłowości w przesunięciu równowagi reakcji:

- wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w prawo, jeżeli objętość substratów jest większa od objętości produktów,
- wzrost ciśnienia przesuwa równowagę w lewo, gdy objętość substratów jest mniejsza od objętości produktów.
- w przypadku gdy objętości substratów i produktów są równe ciśnienie nie wpływa na przesunięcie równowagi reakcji.

W przypadku reakcji katalitycznych obecność katalizatora nie wpływa na przesunięcie stanu równowagi.

4.7.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaka jest istota reguły Le Chateliera i Brauna?
2. W jaki sposób na przesunięcie równowagi reakcji wpływa dodatek substratów?
3. W którą stronę nastąpi przesunięcie równowagi reakcji na skutek dodania produktu do środowiska reakcji?
4. W którą stronę nastąpi przesunięcie równowagi reakcji otrzymywania octanu metylu na skutek usuwania wody ze środowiska reakcyjnego?
5. W którą stronę nastąpi przesunięcie równowagi reakcji chlorku żelaza z rodankiem potasowym w wyniku wprowadzenia do układu reakcyjnego dodatkowej porcji nasyconego roztworu rodanku potasowego?
6. W jaki sposób wpływa na stan równowagi reakcji egzotermicznej podwyższenie temperatury układu reakcyjnego?
7. Jak wpłynie ochłodzenie układu reakcyjnego, w którym przebiega egzotermiczna reakcja odwracalna, na jej równowagę?
8. W jaki sposób, sterując temperaturą układu reakcyjnego można przesunąć równowagę odwracalnej reakcji endotermicznej w kierunku produktów?
9. W jaki sposób można podwyższyć wydajność reakcji syntezy amoniaku z pierwiastków, przebiegającą w fazie gazowej, wiedząc, że proces ten jest egzotermiczny?
10. Czy zmiany ciśnienia wpływają na stan równowagi reakcji transestryfikacji olejów roślinnych za pomocą metanolu?
11. Czy katalizator wpływa na przesunięcie równowagi reakcji odwracalnej?

4.7.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Określ kierunek przesunięcia równowagi reakcji odwracalnej zachodzącej pomiędzy chlorkiem żelaza(III), a rodankiem potasowym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami pracy w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) wprowadzić do czterech probówek takie same ilości roztworu chlorku żelaza(III) oraz rodanku potasowego, a następnie wymieszać zawartość probówek za pomocą bagietki,
- 5) ustawić probówki w statywach, przy czym jedną z nich należy oznaczyć jako probówka 0 i odstawić ją jako wzorcową do porównania zabarwienia, a do pozostałych probówek dodać następujące odczynniki: do probówki nr 1 nasycony roztwór chlorku żelaza(III), do probówki nr 2 – nasycony roztwór rodanku potasowego, do probówki nr 3 kilka kryształków chlorku potasu,
- 6) porównać zabarwienia roztworu w probówkach 1, 2, 3 z zabarwieniem roztworu wzorcowego w próbce 0,
- 7) zanotować spostrzeżenie oraz zapisać równanie reakcji,
- 8) zapisać wnioski, w szczególności określić: jakie substancje znajdują się w środowisku reakcyjnym oraz, w którą stronę przesunęła się równowaga reakcji w poszczególnych probówkach.

- Wyposażenie stanowiska pracy:
- probówki laboratoryjne – 4 szt.,
 - statywy laboratoryjne wraz z uchwytami – 4 szt.,
 - odczynniki chemiczne: wodny roztwór chlorku żelaza(III), wodny roztwór rodanku potasu, nasycony roztwór chlorku żelaza(III), nasycony roztwór rodanku potasu, krystaliczny chlorek potasu,
 - materiały piśmiennicze,
 - instrukcja stanowiskowa.

Ćwiczenie 2

Określ optymalne warunki reakcji tworzenia amoniaku z pierwiastków.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) napisać równanie reakcji,
- 2) określić warunki technologiczne syntezy amoniaku na podstawie dostępnych pomocy dydaktycznych, w tym niniejszego poradnika oraz informacji zawartych na stronach internetowych,
- 3) określić oraz uzasadnić w jaki sposób można sterować wydajnością reakcji w oparciu o regułę Le Chateliera i Brauna,
- 4) przedstawić rezultaty realizacji ćwiczenia w postaci sprawozdania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- komputer z dostępem do Internetu,
- inne pomoce dydaktyczne.

4.7.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) sprecyzować regułę Le Chateliera i Brauna?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) omówić wpływ temperatury na równowagę reakcji egzotermicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) omówić wpływ temperatury na równowagę reakcji endotermicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) omówić wpływ dodatku lub usunięcia któregośkolwiek z reagentów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) omówić wpływ ciśnienia na równowagę reakcji egzotermicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) określić wpływ katalizatora na równowagę reakcji chemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) zaproponować sposób podwyższenia wydajności reakcji otrzymywania amoniaku z pierwiastków?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.8. Procesy zachodzące z wymianą elektronów

4.8.1. Materiał nauczania

Reakcją utlenienia-redukcji (red-ox) nazywany jest proces, w którym następuje wymiana elektronów pomiędzy substancją utleniającą a substancją redukującą, na skutek czego atomy pierwiastków biorących udział w reakcji zmieniają swój stopień utlenienia.

Stopniem utlenienia pierwiastka wchodzącego w skład określonej substancji nazywa się liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie można przypisać atomom tego pierwiastka gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową. Inaczej można powiedzieć, że stopniem utlenienia jest liczba elektronów związanych z atomem danego pierwiastka w związku chemicznym, które stanowią nadmiar albo niedomiar elektronów w stosunku do liczby atomowej tego pierwiastka. Nadmiar elektronów nazywa się ujemnym stopniem utlenienia, natomiast niedomiar elektronów – dodatnim stopniem utlenienia.

Utlenienie polega na oddawaniu elektronów przez atomy lub grupy atomów. Odebranie elektronów możliwe jest tylko wówczas, gdy w układzie oprócz atomów, cząsteczek lub jonów oddających elektrony obecne są także atomy, cząsteczki lub jony zdolne do równoczesnego pobrania elektronów. Toteż proces utlenienia przebiega zawsze równolegle z procesem redukcji i odwrotnie, redukcji towarzyszy utlenienie.

Zapis reakcji red-ox przebiegających podczas wielu procesów przemysłowych wymaga znajomości zasad bilansu elektronowego, które ułatwiają ustalenie współczynników stechiometrycznych, często bardzo złożonych reakcji chemicznych. Umiejętność ta wymaga zaznajomienia się z kilkoma podstawowymi regułami, tj.:

- suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero, natomiast wchodzących w skład jonu równa się wartości ładunku jonu,
- pierwiastkom w stanie wolnym przypisuje się stopień utlenienia 0,
- fluor we wszystkich swych połączeniach występuje w stopniu utlenienia -I,
- tlen w swych połączeniach występuje w stopniu utlenienia – II. Wyjątek stanowią nadtlenki, np. BaO_2 , dla których przyjmuje się stopień utlenienia – I oraz OF_2 , w którym tlen przyjmuje stopień utlenienia II,
- wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia I. Wyjątek stanowią tlenki litowców i berylowców, w których jego stopień utlenienia równy jest -I,
- stopień utlenienia litowców wynosi I, a berylowców II.

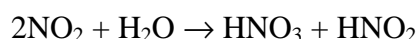
Stopień utlenienia podaje się cyframi rzymskimi np. siarka(VI) albo S(VI), Ołów(IV) albo Pb(IV) itp. Często także stosuje się oznaczenie stopni utlenienia jako liczbę arabską ze znakiem „+” albo „-”, umieszczoną za nazwą lub symbolem pierwiastka np. żelazo(+3) albo Fe(+3). Pojęcie stopnia utlenienia należy jednak z dużą ostrożnością stosować do związków z wiązaniami wielokrotnymi oraz do połączeń, w których występuje więcej niż jeden atom danego pierwiastka np. Fe_3O_4 . Atomy żelaza w tym związku chemicznym nie są równocenne, ponieważ związek ten jest tlenkiem złożonym, w skład którego wchodzi Fe_2O_3 oraz FeO.

Zgodnie z elektronową interpretacją procesów utlenienia-redukcji utleniaczami są atomy, jony lub cząsteczki posiadające zdolność przyjmowania elektronów tzn. odbierania ich od innych atomów lub grup atomów, powodując w ten sposób ich utlenienie. Utleniacze zatem, utleniając inne substancje, same ulegają redukcji. Reduktorami natomiast są atomy, jony lub cząsteczki posiadające zdolność oddawania elektronów innym atomom, jonom lub cząsteczkom, powodując redukcję tych substancji. Reduktory w procesie redukcji same ulegają utlenieniu. Zestawienie wzorów chemicznych oraz nazw najczęściej spotykanych utleniaczy i reduktorów, przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wykaz wybranych utleniaczy oraz reduktorów

Utleniacze		Reduktory	
nazwa	wzór chemiczny	nazwa	wzór chemiczny
fluor	F ₂	sód	Na
chlor	Cl ₂	potas	K
brom	Br ₂	wodór	H ₂
tlen	O ₂	węgiel	C
nadmanganian potasu	KMnO ₄	chlorek cyny(II)	SnCl ₂
dichromian potasu	K ₂ Cr ₂ O ₇	chlorek żelaza(II)	FeCl ₂
nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	kwas siarkowy(IV)	H ₂ SO ₃
azotan(V)potasu	KNO ₃	azotan(III)sodu	NaNO ₂
kwas azotowy(V)	HNO ₃	tlenek węgla	CO

Często spośród reakcji utlenienia-redukcji wyodrębnia się tzw. reakcje dysproporcjonowania. Reakcje dysproporcjonowania są to reakcje wewnętrznego utlenienia-redukcji. W reakcjach tych atomy (cząsteczki) danego pierwiastka lub cząsteczki danego związku ulegają jednocześnie utlenieniu i redukcji; np. reakcją dysproporcjonowania jest:



Przebieg reakcji red-ox, a tym samym ilość przenoszonych elektronów, mających wpływ na zmiany stopnia utlenienia jest uzależniony od pH środowiska reakcyjnego. Wpływ środowiska reakcyjnego na zmiany stopnia utlenienia wybranych utleniaczy, tj. manganianu(VII) potasu (KMnO₄) oraz dichromianu(VI) potasu (K₂Cr₂O₇) przedstawiono odpowiednio w tabeli 5 oraz tabeli 6.

Tabela 5. Wpływ pH środowiska reakcyjnego na zmiany stopnia utlenienia KMnO₄

Rodzaj środowiska reakcyjnego	Zmiany stopnia utlenienia utleniacza	Występujące jony	Obserwowane zmiany barwy
środowisko kwaśne, obecność jonów H ⁺	Mn ^{VII} → Mn ^{II}	MnO ₄ ⁻ → Mn ²⁺	z fioletowej na bladoróżową lub bezbarwną
środowisko zasadowe, obecne jony OH ⁻	Mn ^{VII} → Mn ^{VI}	MnO ₄ ⁻ → MnO ₄ ²⁻	z fioletowej na zieloną
środowisko obojętne	Mn ^{VII} → Mn ^{IV}	MnO ₄ ⁻ → MnO ₂	z fioletowej na brunatną (wytrąca się osad ditlenku manganu)

W przypadku reakcji red-ox, w której bierze udział nadmanganian potasu, obserwuje się obniżenie stopnia utlenienia manganu, do poziomu zależnego od pH środowiska reakcyjnego, co jednocześnie powoduje zmiany zabarwienia układu reakcyjnego, a w przypadku reakcji przebiegającej w środowisku wodnym obserwuje się wytrącanie brunatnego osadu ditlenku manganu.

Natomiast w przypadku reakcji, w których zastosowano dichromian potasu jako utleniacz obserwuje się zarówno w środowisku kwaśnym jak i obojętnym redukcję stopnia utlenienia z VI na III, jednak w zależności od pH środowiska reakcyjnego w roztworze zawierającym związki chromu na VI stopniu utlenienia stabilne są odmienne jony dające różne zabarwienie, co przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wpływ pH środowiska reakcyjnego na zmiany stopnia utlenienia (K₂Cr₂O₇)

Rodzaj środowiska reakcyjnego	Zmiany stopnia utlenienia utleniacza	Występujące jony	Obserwowane zmiany barwy
środowisko kwaśne, obecność jonów H ⁺	Cr ^{VI} → Cr ^{III}	Cr ₂ O ₇ ²⁻ → Cr ³⁺	z pomarańczowej na zieloną
środowisko zasadowe, obecne jony OH ⁻	Cr ^{VI} → Cr ^{III}	CrO ₄ ²⁻ → CrO ₂ ⁻	z żółtej na zieloną lub fioletową

W przypadku związków chromu na VI stopniu utlenienia możliwa jest odwracalna reakcja przejścia jonów dichromianowych w chromianowe, co jest uzależnione od środowiska reakcyjnego, tzn. w środowisku kwaśnym stabilny jest jon dichromianowy $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dający zabarwienie pomarańczowe, natomiast w środowisku zasadowym jon dichromianowy przechodzi w stabilny w tym środowisku jon chromianowy CrO_4^{2-} (o zabarwieniu żółtym).

W czasie bilansowania reakcji utlenienia-redukcji o znanych substratach i produktach należy kolejno wykonać następujące czynności:

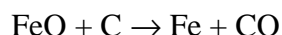
- zapisać reagenty przy pomocy wzorów chemicznych,
- ustalić stopnie utlenienia utleniacza i reduktora,
- ustalić liczbę elektronów oddawanych przez reduktor i przyjętych przez utleniacz,
- obliczyć najmniejszą wspólną wielokrotność ustalonych liczb elektronów,
- obliczyć wartość współczynników przy substratach i produktach reakcji oraz wprowadzić je do zapisu równania reakcji,
- uzgodnić pozostałe współczynniki równania reakcji przed reagentami nie biorącymi bezpośrednio udziału w wymianie elektronów.

Praktyczny sposób doboru współczynników stechiometrycznych reakcji red-ox na podstawie bilansu elektronowego zostanie przedstawiony na przykładzie wybranych reakcji.

Przykład 1

Dobrać współczynniki stechiometryczne reakcji otrzymywania żelaza z FeO w wyniku redukcji za pomocą węgla przebiegającej podczas procesu wielkopiecowego.

Reakcja, o której mowa w przykładzie przebiega według następującego schematu:

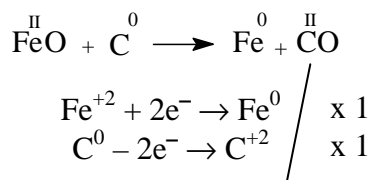


- stopień utlenienia żelaza w FeO wynosi II,
- stopień utlenienia węgla wynosi 0, ponieważ w reakcji użyto go samodzielnie jako pierwiastek.

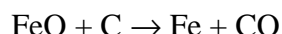
Następnie obliczono stopnie utlenienia analogicznych pierwiastków w związkach chemicznych stanowiących produkty reakcji. Pozwoli to na określenie zmian stopni utlenienia utleniacza i reduktora, które zaszły podczas reakcji:

- stopień utlenienia żelaza w stanie wolnym wynosi 0,
- stopień utlenienia węgla w CO wynosi II.

Uwzględniając wyznaczone stopnie utlenienia zaznaczono je przy odpowiednich symbolach w reakcji chemicznej i ułożono równania półówkowe:

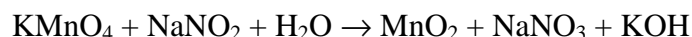


W związku z powyższym w bilansowanym równaniu reakcji wszystkie współczynniki wynoszą 1, czyli ostatecznie równanie może być zapisane w postaci:



Przykład 2

Dobrać, metodą bilansu elektronowego, współczynniki stechiometryczne reakcji, która przebiega według schematu:



Wśród reagentów należy zidentyfikować utleniacz i reduktor oraz określić ich stopnie utlenienia. Reduktorem jest ta substancja, w której główny pierwiastek podwyższa stopień utlenienia podczas reakcji, a utleniaczem substancja, której główny pierwiastek obniża swój stopień utlenienia podczas reakcji. W związku z powyższym utleniaczem jest nadmanganian potasu KMnO_4 , w którym zmienia ulega stopień utlenienia manganu, natomiast reduktorem jest azotan(III) sodu, w którym swój stopień utlenienia zmienia azot.

Ustalono następnie stopnie utlenienia utleniacza i reduktora wykorzystując przedstawione wcześniej ogólne zasady, tj. suma stopni utlenienia w cząsteczce obojętnej wynosi zero oraz stopień utlenienia tlenu wynosi $-II$, a stopień utlenienia litowców wynosi I .

– stopień utlenienia manganu w KMnO_4 ustalono wykonując następujące obliczenia:

$$\boxed{\text{znany stopień utlenienia potasu} + \text{szukany stopień utlenienia manganu} + 4 \cdot (\text{znany stopień utlenienia tlenu}) = 0}$$

Podstawiając wartości liczbowe uzyskuje się równanie, którego rozwiązanie pozwala na ustalenie stopnia utlenienia manganu:

$$1 + x + 4 \cdot (-2) = 0$$

$$x = 7$$

- stopień utlenienia azotu w NaNO_2 ustalono w następujący sposób:

$$\boxed{\text{znany stopień utlenienia sodu} + \text{szukany stopień utlenienia azotu} + 2 \cdot (\text{znany stopień utlenienia tlenu}) = 0}$$

czyli:

$$1 + x + 2 \cdot (-2) = 0$$

$$x = 3$$

Następnie obliczono stopnie utlenienia analogicznych pierwiastków w związkach chemicznych stanowiących produkty reakcji. Pozwoli to na określenie zmian stopni utlenienia utleniacza i reduktora, które zaszły podczas reakcji.

– stopień utlenienia manganu w MnO_2 wynosi:

$$x + 2 \cdot (-2) = 0$$

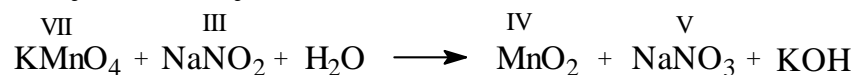
$$x = 4$$

– stopień utlenienia azotu w NaNO_3 wyznaczono na podstawie obliczeń:

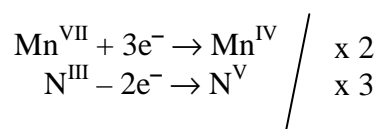
$$1 + x + 3 \cdot (-2) = 0$$

$$x = 5$$

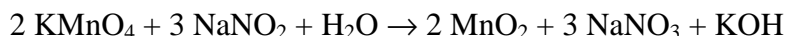
Uwzględniając wyznaczone stopnie utlenienia zaznaczono je przy odpowiednich symbolach w reakcji chemicznej:



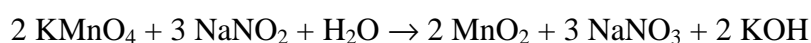
Następnie układa się reakcje półkowe, które uwzględniają ilości przyłączanych lub oddawanych elektronów przez pierwiastki, których stopnie utlenienia podczas reakcji ulegają zmianie. Podczas redukcji, czyli obniżania stopnia utlenienia pierwiastka następuje przyłączenie odpowiedniej ilości elektronów, natomiast podczas utleniania, czyli podwyższania stopnia utlenienia pierwiastka przebiega oddawanie przez ten pierwiastek odpowiedniej ilości elektronów.



Dla ilości wymienionych elektronów ustalono najmniejszą wspólną wielokrotność, która wynosi 6 (najmniejsza wspólna wielokrotność 2 i 3). Dzieląc następnie tę wartość przez ilość elektronów wymienionych w danej reakcji półkowej wyznacza się mnożnik, który jest wartością współczynnika stechiometrycznego. W związku z powyższym pierwsze równanie półkowe należy pomnożyć przez 2, a drugie przez 3. Zabieg ten pozwala na ustalenie współczynników reakcji przed związkami azotu (współczynniki mają wartość równą 3) oraz manganu (współczynniki wynoszą 2). Dotychczasowe ustalenia pozwalają na uzupełnienie zapisu równania reakcji do postaci:

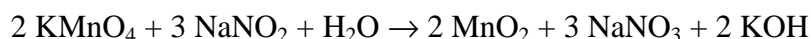


Dalej należy tak dobrać współczynniki, aby ilości atomów poszczególnych pierwiastków po lewej stronie oraz po prawej stronie równania były sobie równe. Porównując więc obie strony równania reakcji widać, iż po lewej stronie występują 2 atomy potasu, a po prawej tylko 1. w związku z tym przed KOH należy wstawić współczynnik równy 2. Uzyskuje się wówczas równanie o postaci:



Pozostały jeszcze do zbilansowania atomy wodoru oraz tlenu. Po lewej stronie równania występują dwa atomy wodoru i po prawej także dwa atomy. Podobnie ilości tlenu po obydwu stronach równania reakcji są takie same, czyli po 15 atomów tlenu. Występuje więc równowaga w ilościach poszczególnych atomów po obydwu stronach równania reakcji, a tym samym nie ma konieczności korygowania współczynników stechiometrycznych.

Ostatecznie, zbilansowane równanie reakcji ma postać:



4.8.2. Pytania sprawdzające

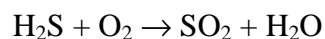
Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest reduktor, a co utleniacz?
2. Na czym polega proces redukcji?
3. Na czym polega proces utlenienia?
4. Jakie związki chemiczne mogą być wykorzystane jako utleniacze, a jakie jako reduktory?
5. Jakie czynności należy wykonać bilansując reakcje red-ox?
6. Jaki stopień utlenienia posiadają pierwiastki w stanie wolnym?
7. Na którym stopniu utlenienia występuje tlen w swoich związkach?
8. Na który stopień utlenienia redukuje się mangan w środowisku kwaśnym?
9. Czy spalanie węgla jest procesem red-ox?
10. Co to jest reakcja dysproporcjonowania?
11. Na którym stopniu utlenienia znajduje się azot w związku NaNO_2 ?
12. Jakie jony chromu na VI stopniu utlenienia są stabilne w środowisku kwaśnym, a jakie w środowisku zasadowym?
13. Jak zmieni się zabarwienie środowiska reakcyjnego, jeżeli przebiegła reakcja red-ox w środowisku zasadowym, przy udziale manganianu(VII) potasu jako utleniacza?
14. Jak zmieni się zabarwienie środowiska reakcyjnego, jeżeli przebiegła reakcja red-ox w środowisku kwasowym, przy udziale nadmanganianu potasu jako utleniacza?
15. Czy tlen w związkach chemicznych może występować na -I stopniu utlenienia?

4.8.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dobierz współczynniki stechiometryczne reakcji red-ox, stosując metodę bilansu elektronowego.



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

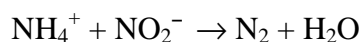
- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) zidentyfikować utleniacz i reduktor,
- 3) określić stopnie utlenienia atomów w utleniaczu i reduktorze,
- 4) zapisać reakcje połówkowe bilansu elektronowego,
- 5) dobrać współczynniki stechiometryczne,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze.

Ćwiczenie 2

Wskaż reduktor i utleniacz oraz dobierz współczynniki stechiometryczne reakcji:



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) zidentyfikować utleniacz i reduktor oraz określić typ reakcji red-ox,
- 3) określić stopnie utlenienia atomów w utleniaczu i reduktorze,
- 4) zapisać reakcje połówkowe bilansu elektronowego,
- 5) dobrać współczynniki stechiometryczne,
- 6) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze.

Ćwiczenie 3

Zbadaj właściwości utleniające jonów manganianowych(VII) w reakcji KMnO_4 z FeSO_4 , przebiegającej w środowisku kwaśnym, tj. wobec H_2SO_4 .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, wykorzystywanych w ćwiczeniu,

- 4) wprowadzić do probówki określoną objętość roztworu nadmanganianu potasu oraz taką samą objętość kwasu siarkowego(VI), a następnie kilka kryształków siarczanu(VI) żelaza(II),
- 5) zaobserwować zmianę zabarwienia roztworu,
- 6) zapisać równanie reakcji w formie cząsteczkowej oraz jonowej, a także dobrać współczynniki stechiometryczne w równaniu reakcji metodą bilansu elektronowego,
- 7) dokonać analizy zaobserwowanej reakcji chemicznej i określić reduktor oraz utleniacz w tej przemianie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- probówka – 1 szt,
- odczynniki chemiczne: roztwór manganianu(VII) potasu (KMnO_4), krystaliczny siarczan(VI) żelaza(II), kwas siarkowy(VI),
- materiały piśmiennicze,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki, okulary),
- instrukcja środowiskowa.

Uwaga. Kwas siarkowy jest substancją żrącą i higroskopijną, powodującą trudno gojące się oparzenia.

4.8.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) identyfikować utleniacz i reduktor w reakcjach red-ox?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) podać przykłady reduktorów i utleniaczy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) wyznaczać stopnie utlenienia pierwiastków reduktora i utleniacza?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) zapisywać reakcje utleniania i redukcji z zastosowaniem bilansu elektronowego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) określić wpływ pH środowiska reakcyjnego na przebieg reakcji z udziałem KMnO_4 jako utleniacza?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) określić wpływ pH środowiska reakcyjnego na przebieg reakcji z udziałem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jako utleniacza?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

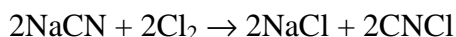
4.9. Praktyczne znaczenie reakcji red-ox

4.9.1. Materiał nauczania

Reakcje red-ox mają duże znaczenie w wielu procesach przemysłowych, począwszy od klasycznego spalania węgla, poprzez procesy wytopu żelaza, chemicznego oczyszczania ścieków przemysłowych, aż do zastosowań elektrochemicznych, np. w ogniwach galwanicznych.

Oczyszczanie chemiczne ścieków przemysłowych

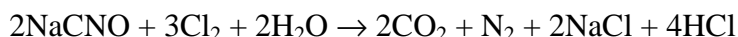
W przypadku oczyszczania ścieków procesy utleniania są wykorzystywane do unieszkodliwiania zanieczyszczeń organicznych takich jak: związki chromu(VI), aminy, kwasy humusowe, barwniki czy silnie toksyczne cyjanki. Najczęściej stosowanymi środkami utleniającymi są: chlor i jego związki, nadmanganian potasu, ozon, a także nadtlenek wodoru (będący składnikiem odczynnika Fentona). Typowym przykładem zastosowania chloru jest utlenianie cyjanków, znajdujących się w ściekach galwanizacyjnych. Utlenianie cyjanków chlorem przebiega etapami. W pierwszym etapie, po alkalizacji ścieków i dodaniu chloru zachodzi bardzo szybko utlenianie cyjanków do nadal toksycznego chlorocyjanu, zgodnie z równaniem:



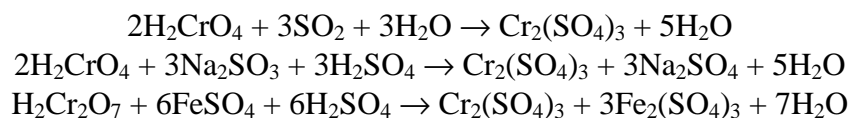
Chlorocyjan jest związkiem nietrwałym i w środowisku alkalicznym, po kilkunastu minutach, przechodzi w nietlotny, znacznie mniej toksyczny cyjanian sodu:



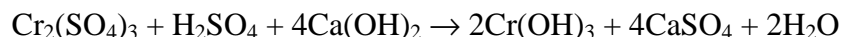
Reakcja tworzenia cyjanianów i ich hydrolizy jest uzależniona od pH i temperatury środowiska reakcyjnego. Powstające cyjaniany wykazują około 1000-krotnie niższą toksyczność niż pierwotne cyjanki. Powstały cyjanian może dalej ulegać utlenieniu, jeśli dawka chloru była wystarczająco duża i jeśli czas reakcji zostanie przedłużony do ponad 1 godziny. Otrzymuje się wówczas całkowicie nieszkodliwe produkty zgodnie z równaniem:



Do usuwania szczególnie toksycznego chromu(VI) ze ścieków przemysłowych, w tym: galwanizacyjnych oraz garbarskich, stosuje się redukcję związków chromu ditlenkiem siarki, siarczanem(VI) żelaza(II), ewentualnie siarczanem(IV) sodu. Realizowany jest wówczas proces dwuetapowy. W pierwszym etapie następuje redukcja związków chromu(VI) do związków chromu(III), zgodnie z niżej wymienionymi przykładowymi równaniami reakcji:



Po procesie redukcji chromu w środowisku kwasowym prowadzi się neutralizację dodanego uprzednio kwasu i strącanie wodorotlenku chromu(III) zgodnie z równaniem:



Do utleniania innego typu ścieków przemysłowych, zawierających związki siarki można stosować tlen zawarty w powietrzu. Proces utleniania prowadzi się wówczas w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. W ten sposób można usuwać ze ścieków takie zanieczyszczenia siarkowe jak: wodorosiarczki, siarczany(IV), kwas siarkowodorowy. Znacznie bardziej aktywną formą utleniającą jest ozon, który reaguje w temperaturze

otoczenia z większością związków organicznych. Bezpośrednio i stosunkowo szybko reaguje on z siarczanami(IV), azotanami, siarczkami, cyjankami, alkenami, węglowodorami aromatycznymi i aminami. Ozon jest reaktywny względem związków aromatycznych z podstawnikami elektrodonorowymi, a więc grupą hydroksylową, metoksyłową oraz aminową. Ze względu na nietrwałość ozonu surowcem do jego wytwarzania jest oczyszczone i osuszone powietrze lub tlen przepuszczony między dwiema elektrodami wysokiego napięcia w generatorze ozonu.

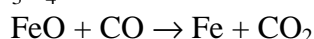
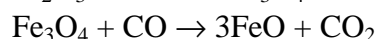
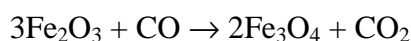
Procesy chemicznego oczyszczania ścieków wykorzystują także do utleniania zanieczyszczeń, nadtlenek wodoru, który można stosować do unieszkodliwiania różnych ścieków przemysłowych, w tym cyjanków, cyjanowodoru, a także związków węglowodorowych.

Hutnicze otrzymywanie żelaza w procesie wielkopipecowym

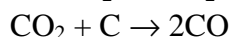
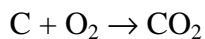
Reakcje red-ox są także kluczowymi przemianami chemicznymi przebiegającymi podczas otrzymywania żelaza w procesie wielkopipecowym. Głównym procesem jest redukcja tlenków żelaza, występujących w rudach, za pomocą tlenku węgla lub węgla. Jednocześnie do wielkiego pieca wprowadzane są topniki, które wiążą domieszki występujące w rudach żelaza. Podstawowym surowcami stosowanymi w procesie wielkopipecowym są następujące rudy:

- magnetyt (żelaziak magnetyczny), który zawiera około 70% żelaza w postaci Fe_3O_4 , czyli złożonego tlenku żelaza(II) i żelaza(III),
- hematyt (żelaziak czerwony), który zawiera 50–60% żelaza w postaci Fe_2O_3 ,
- limonit (żelaziak brunatny), który zawiera 30–52% żelaza w postaci $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, czyli uwodnionego tlenku żelaza(III),
- syderyt (żelaziak szpatowy), który zawiera 30–40% żelaza w postaci FeCO_3 , czyli węglanu żelaza(II).

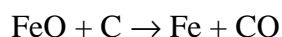
Z pewnym przybliżeniem procesy w wielkim piecu można scharakteryzować za pomocą następujących reakcji, które po nagraniu rudy do odpowiednio wysokiej temperatury rozpoczynają się w górnej części pieca i są nazywane redukcją pośrednią:



Tlenek węgla potrzebny do redukcji rudy powstaje w wyniku spalania węgla, prowadzącego do powstania ditlenku węgla, który reagując z węglem tworzy tlenek węgla:



Ta część rudy, która nie zdąży się zredukować w górnej części pieca, podlega w miarę przesuwania się ku dołowi pieca, tzw. redukcji bezpośredniej za pomocą węgla, która przebiega według schematu:



4.9.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie praktyczne znaczenie mają reakcje red-ox?
2. Jakie substancje chemiczne są przemysłowo stosowane jako utleniacze?
3. Jakie utleniacze można stosować do unieszkodliwiania ścieków cyjankowych?
4. Jakie substancje chemiczne mogą być stosowane jako reduktory w procesach przemysłowych?
5. Jakie utleniacze mogą być wykorzystane do neutralizacji ścieków, zawierających związki chromu(VI)?
6. W jaki sposób prowadzi się neutralizację ścieków chromowych?
7. Na czym polega redukcja pośrednia rud żelaza, przebiegająca w wielkim piecu?
8. Na czym polega redukcja bezpośrednia rud żelaza, przebiegająca w procesie wielkopicowym?
9. Co jest reduktorem, a co utleniaczem w procesie redukcji pośredniej hematytu?

4.9.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Wyszukaj i scharakteryzuj przemysłową metodę otrzymywania aldehydu octowego w wyniku utleniania etylenu za pomocą tlenu cząsteczkowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) odszukać w dostępnej literaturze i portalach internetowych charakterystykę procesu,
- 3) przedstawić równanie reakcji chemicznej,
- 4) zidentyfikować główne parametry procesowe, wpływające na wydajność reakcji,
- 5) przedstawić sprawozdanie z realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- literatura zgodna z punktem 6 poradnika dla ucznia,
- komputer z dostępem do Internetu.

Ćwiczenie 2

Wyszukaj i scharakteryzuj procesy oczyszczania ścieków metodą pogłębionego utleniania z wykorzystaniem utleniaczy Fentona.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) odszukać skład chemiczny odczynnika Fentona,
- 3) zidentyfikować na podstawie danych literaturowych i internetowych obszary wykorzystania odczynnika Fentona w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych,
- 4) scharakteryzować wybrany proces technologiczny,
- 5) przedstawić sprawozdanie z realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- opracowania monograficzne, dotyczące oczyszczania ścieków,
- komputer z dostępem do Internetu.

4.9.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) omówić procesy red-ox i przedstawić równania reakcji wykorzystywanych do oczyszczania ścieków przemysłowych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) omówić procesy red-ox przebiegające podczas wielkopiecowego procesu wytopu żelaza z rud i przedstawić stosowne równania reakcji chemicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) omówić wykorzystanie odczynnika Fentona w reakcjach red-ox, stosowanych w technologiach oczyszczania ścieków?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.10. Szereg elektrochemiczny metali

4.10.1. Materiał nauczania

Szereg elektrochemiczny metali jest to uporządkowany układ metali według rosnących normalnych potencjałów elektrodowych, które wyznacza się odnosząc badane półogniwo (tj. metal zanurzony w elektrolicie) do normalnej elektrody wodorowej (NEW), której potencjał, w ściśle określonych warunkach, przyjmuje się jako równy 0 V.

NEW jest to układ składający się z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (platyna o bardzo dużym rozdrobnieniu), opłukiwanej strumieniem wodoru pod ciśnieniem 1013 hPa i zanurzonej w roztworze zawierającym jony wodorowe o stężeniu 1 mol/dm³.

Szereg elektrochemiczny metali przedstawiono w tabeli 7.

Tabela. 7. Szereg elektrochemiczny metali

Nazwa pierwiastka	Symbol pierwiastka	Normalne potencjały elektrodowe [V]	Reakcja przebiegająca na elektrodzie
Lit	Li	-3,00	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}$
Rubid	Rb	-2,97	$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}$
Potas	K	-2,92	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}$
Rad	Ra	-2,92	$\text{Ra} \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{e}$
Bar	Ba	-2,90	$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}$
Stront	Sr	-2,89	$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}$
Wapń	Ca	-2,84	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$
Sód	Na	-2,71	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$
Lantan	La	-2,52	$\text{La} \rightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{e}$
Magnez	Mg	-2,38	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$
Itr	Y	-2,37	$\text{Y} \rightarrow \text{Y}^{3+} + 3\text{e}$
Beryl	Be	-1,70	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}$
Glin	Al	-1,66	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$
Niob	Nb	-1,10	$\text{Nb} \rightarrow \text{Nb}^{3+} + 3\text{e}$
Mangan	Mn	-1,05	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$
Cynk	Zn	-0,76	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$
Chrom	Cr	-0,71	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$
Gal	Ga	-0,56	$\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}$
Żelazo	Fe	-0,44	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
Kadm	Cd	-0,40	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$
Tal	Tl	-0,33	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + \text{e}$
Ind	In	-0,33	$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3\text{e}$
Kobalt	Co	-0,28	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$
Nikiel	Ni	-0,24	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$
Molibden	Mo	-0,20	$\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}$
Cyna	Sn	-0,14	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$
Ołów	Pb	-0,13	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$
Wodór	H	0,00	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Antymon	Sb	+0,20	$\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3\text{e}$
Bizmut	Bi	+0,23	$\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}$
Miedź	Cu	+0,37	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$
Ruten	Ru	+0,45	$\text{Ru} \rightarrow \text{Ru}^{2+} + 2\text{e}$

Srebro	Ag	+0,80	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$
Osm	Os	+0,85	$\text{Os} \rightarrow \text{Os}^{2+} + 2\text{e}$
Rteć	Hg	+0,85	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}$
Pallad	Pd	+0,85	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$
Iryd	Ir	+1,15	$\text{Ir} \rightarrow \text{Ir}^{3+} + 3\text{e}$
Platyna	Pt	+1,20	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$
Złoto	Au	+1,42	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$

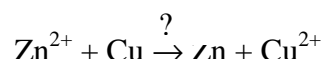
Wartości liczbowe normalnych potencjałów elektrodowych mogą służyć do wielu zastosowań praktycznych, w szczególności do: przewidywania kierunku reakcji red-ox, ustalania znaków elektrod ogniwa galwanicznego, dobierania materiału galwanicznych powłok ochronnych, dobierania materiału prętów protektorowych stosowanych do ochrony konstrukcji stalowych przed korozją, wyznaczania siły elektromotorycznej ogniwa, określania kolejności wydzielania się metali podczas elektrolizy roztworów, zawierających różne jony.

Praktyczne wykorzystanie wartości normalnych potencjałów elektrodowych zostanie zobrazowane na poniższym przykładzie.

Przykład

Oceń czy jest możliwość wydzielania metalicznego cynku z wodnego roztworu chlorku cynku za pomocą metalicznej miedzi.

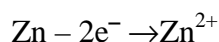
W zadaniu zapytano o możliwość przebiegu reakcji red-ox według równania:



W związku z powyższym pytano o możliwość redukcji jonów cynkowych i utlenienia miedzi. Ocena tego problemu wymaga znajomości normalnych potencjałów elektrodowych półogniwa cynkowego oraz miedzianego. Wykorzystując dane z szeregu elektrochemicznego metali ustalono, że:

- potencjał Zn/Zn^{2+} wynosi: $-0,76 \text{ V}$,
- potencjał Cu/Cu^{2+} wynosi: $+0,37 \text{ V}$.

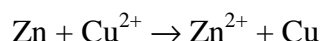
Wiedząc, że w półogniwie o niższym potencjale zawsze przebiega utlenienie, a w półogniwie o wyższym potencjale redukcja ustalono, że w półogniwie cynkowym powinno przebiegać utlenienie, a więc reakcja



Natomiast w półogniwie miedzianym redukcja, a więc reakcja:



Uwzględniając wartości normalnych potencjałów elektrodowych stwierdzono, że cynk powinien zostać utleniony, a miedź zredukowana, czyli przy takim układzie półogniw przebiega sumaryczna reakcja według schematu:



Ustalony możliwy przebieg reakcji jest odmienny od tego, o jaki pytano w zadaniu. W związku z powyższym reakcja wydzielania metalicznego cynku z wodnego roztworu chlorku cynku za pomocą metalicznej miedzi nie jest możliwa.

4.10.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest normalna elektroda wodorowa?
2. Ile wynosi potencjał normalnej elektrody wodorowej?
3. Co to jest szereg elektrochemiczny metali?
4. Jakie jest praktyczne znaczenie szeregu elektrochemicznego metali?
5. Czy jest możliwe zredukowanie kationów miedzi przez cynk metaliczny?
6. Jakiego metalu należy użyć do wydzielenia metalicznego srebra z jego związków rozpuszczonych w wodzie?
7. Jaki znak posiadają wartości potencjałów elektrochemicznych metali, należących do litowców?

4.10.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zbadaj reakcję wypierania z roztworów wodnych jonów metali przez atomy innych metali.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) wprowadzić do probówki roztwór siarczanu(VI) miedzi(II), a następnie wrzucić do niej blaszkę cynkową,
- 5) zaobserwować powierzchnię blaszki cynkowej,
- 6) zapisać równanie reakcji w formie cząsteczkowej i jonowej oraz zinterpretować obserwacje na podstawie analizy szeregu elektrochemicznego metali,
- 7) przedstawić wyniki ćwiczenia w postaci sprawozdania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- probówka – 1 szt.,
- odczynniki chemiczne: roztwór siarczanu(VI)miedzi(II), blaszka cynkowa,
- tablice chemiczne,
- materiały piśmiennicze,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki),
- instrukcja stanowiskowa.

4.10.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

- | | Tak | Nie |
|---|--------------------------|--------------------------|
| 1) posługiwać się szeregiem elektrochemicznym metali? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 2) na podstawie danych z szeregu elektrochemicznego metali przewidywać możliwość wydzielania określonego metalu na skutek redukcji jego kationów za pomocą innego metalu? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 3) precyzować obszary przydatności szeregu elektrochemicznego metali? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| 4) opisać budowę i wykorzystanie normalnej elektrody wodorowej? | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

4.11. Ogniwa galwaniczne jako źródła prądu

4.11.1. Materiał nauczania

Ogniwo galwaniczne jest układem złożonym z dwóch półogniw, którymi są odpowiednio dobrane przewodniki metaliczne zanurzone w roztworze elektrolitu lub w innym środowisku, umożliwiającym przepływ ładunku przez granicę dwóch faz. Pomiędzy półogniwami, stanowiącymi elektrody ogniwa musi występować różnica potencjałów, która jest odpowiedzialna za przepływ prądu elektrycznego. Reakcje chemiczne biegnące w ogniwie galwanicznym są przemianami typu red-ox, na które składają się dwa oddzielne procesy (tzw. reakcje półokwowe), z których każdy zachodzi w innym półogniwie.

W ogniwie galwanicznym elektroda pobierająca elektrony z obszaru międzyelektrodowego nosi nazwę anody, zachodzi na niej reakcja utleniania i jest elektrodą ujemną. Natomiast elektroda oddająca elektrony do obszaru międzyelektrodowego, na której zachodzi proces redukcji, jest elektrodą dodatnią i nosi nazwę katody. **Anoda jest półogniwem o niższym potencjale, w porównaniu do potencjału elektrodowego katody.**

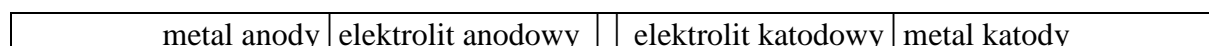
Podstawową wielkością charakteryzującą ogniwa galwaniczne jest siła elektromotoryczna (SEM). Wartość siły elektromotorycznej wyznacza się jako różnicę pomiędzy potencjałem elektrodowym katody i anody, które dla najczęściej spotykanych półogniw podano w tabeli 7.

Ogniwa można podzielić na pierwotne i wtórne. Pierwsze po wyczerpaniu nie nadają się do dalszego użytkowania, drugie można regenerować przez ładowanie. Przykładem ogniwa pierwotnego jest ogniwo Lecklanche'go. Ogniwami wtórnymi są akumulatory.

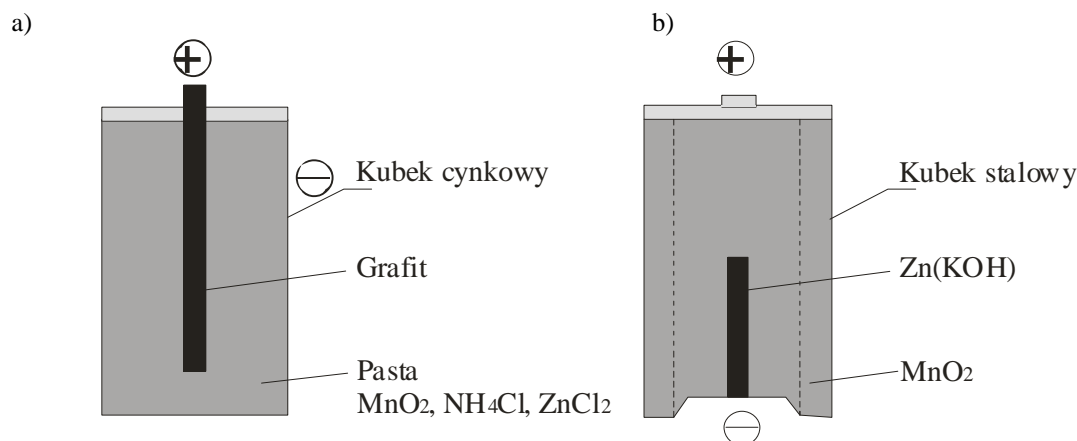
Najprostszym przykładem ogniwa galwanicznego pierwotnego jest ogniwo Daniela (ogniwo wtórne), które składa się z dwóch półogniw tj. przewodników metalicznych zanurzonych w wodnych roztworach swoich soli o wspólnym anionie. Przykładowo, jako jedno półogniwo może być zastosowana płytką cynkowa zanurzona w roztworze siarczanu(VI) cynku, a jako drugie półogniwo płytką miedzianą zanurzoną w roztworze siarczanu(VI) miedzi(II). Ogniwo takie może być przedstawione schematycznym zapisem, w postaci:



W przedstawionym zapisie symbol fazy metalicznej oddziela się od symbolu elektrolitu pionową linią, natomiast dwoma pionowymi liniami oznacza się obecność tzw. klucza elektrolitycznego, tj. porowatej przegrody pomiędzy przestrzeniami katodową i anodową, umożliwiającą migrację jonów. Przyjęta forma zapisu ogniwa uwzględnia także lokalizację półogniw względem klucza elektrolitycznego, która jest uzależniona od potencjału elektrod. Zawsze w zapisie schematycznym anoda, czyli elektroda o niższym potencjale, jest zapisywana z lewej strony klucza elektrolitycznego, natomiast katoda z prawej strony. W podanym przykładzie ogniwa Daniela anodą jest zatem półogniwo cynkowe ($E = -0,763 \text{ V}$), a katodą półogniwo miedziane ($E = 0,337 \text{ V}$). W związku z powyższym każde ogniwo Daniela może być zapisane w następującej postaci:



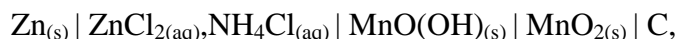
Niemniej jednak w praktyce znacznie szersze zastosowanie znalazły tzw. ogniwa suche, oparte o rozwiązania ogniwa Lecklanche'go. Obecnie na rynku dostępne są ogniwa w wersji kwaśnej i zasadowej (rys. 2).



Rys. 3. Budowa ogniwa Leclanche'go a) kwaśnego, b) alkalicznego

Ogniwo w wersji kwaśnej (ogniwo Leclanche'go) (rys. 3a) składa się z kubka cynkowego będącego jednocześnie biegunem ujemnym. Wewnątrz kubka jest elektrolit w postaci pasty złożonej z chlorku amonu, niewielkiej ilości chlorku cynku, wody oraz ziemi krzemkowej albo innego wypełniacza. W paście umieszczony jest pręt węglowy (grafitowy) otoczony woreczkiem zawierającym drobno sproszkowany tlenek manganu(IV). Pręt węglowy zaopatrzony jest na końcu w przykrywkę mosiężną dla lepszego kontaktu z prętem węglowym. Jest on w tym ogniwie biegunem dodatnim.

Schemat ogniwa:



Podczas pracy ogniwa zachodzą następujące reakcje elektrodowe:

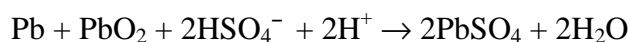
- na anodzie: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$,
- na katodzie proces jest bardziej skomplikowany i złożony, ale w uproszczeniu można go zapisać następującym równaniem: $2\text{MnO}_2 + \text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$.

Ogniwo w wersji alkalicznej (rys. 3b) – w tym rodzaju ogniwa NH_4Cl , który występuje w wersji kwaśnej zastąpiono KOH . Chociaż suche ogniwa alkaliczne są droższe, pracują one dłużej, ponieważ nie następuje korozja cynku pod wpływem NH_4Cl (w wyniku hydrolizy zachodzi zakwaszenie).

Natomiast jednym z najbardziej rozpowszechnionych ogniw wtórnych są akumulatory ołowiane. Jego podstawowymi elementami funkcjonalnymi są elektrody wykonane z ołowiu oraz tlenku ołowiu, zanurzone w stężonym roztworze kwasu siarkowego. Podczas pracy akumulatora przebiegają reakcje, które można opisać następującymi równaniami:

- anoda (-): $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- - 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+$,
- katoda (+): $\text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Uwzględniając reakcje przebiegające w poszczególnych półogniwach sumaryczny proces przemian chemicznych przebiegających podczas standardowej pracy akumulatora ołowianego można przedstawić następującym równaniem:



Podczas rozładowywania, zgodnie z przedstawionym równaniem reakcji, rozpuszczają się płyty elektrod, wykonanych z ołowiu i tlenku ołowiu oraz maleje stężenie kwasu siarkowego. Ponieważ gęstość roztworu elektrolitu jest zależna od stężenia H_2SO_4 , to mierząc gęstość można w prosty sposób ocenić stopień rozładowania akumulatora.

Siła elektromotoryczna akumulatora ołowianego wynosi 2,2 V i w małym stopniu zależy od temperatury. Dla uzyskania większej wartości napięć zasilających pojedyncze ogniwa

łączy się szeregowo w baterię akumulatorów. Akumulator ołowiowy wrażliwy jest na wstrząsy, co wpływa na odpadanie porowatej masy płyt, która zwiera dolne części płyt. Wynikiem tego jest samorozładowanie się akumulatora, a w konsekwencji zasiarczenie. Akumulator ołowiany wymaga ciągłej konserwacji, charakteryzuje się małą pojemnością i nadaje się do użycia tylko przy procesach krótkotrwałych, np. podczas uruchamiania samochodu.

Innym typem ogniwa wtórnego jest akumulator nikielowo-żelazowy (Edisona). Akumulator ten jest mniej wrażliwy na wstrząsy i nie wymaga konserwacji. Elektrolitem jest 21% (m/m) roztwór KOH z małym dodatkiem soli litu. Jony litu adsorbują się na fazach stałych i działają katalitycznie. Ujemną elektrodą jest elektroda żelazna, a dodatnią – elektroda nikielowa. Praktycznie elektroda nikielowa jest mieszaniną tlenków NiO₂, Ni₂O₃ lub Ni₃O₄. Ogniwo można przedstawić schematem:



Siła elektromotoryczna takiego akumulatora wynosi 1,4 – 1,2 V. Stosowany jest między innymi w radiostacjach różnego rodzaju, co wynika z dużej jego pojemności. Kolejną zaletą, stanowiącą o przewadze akumulatora nikielowo-żelazowego nad ołowianym jest zużywanie na katodzie jonów OH⁻, powstających na anodzie, co zapobiega zmianie stężenia elektrolitu podczas standardowej pracy takiego akumulatora.

W ogniwach wtórnych (akumulatorach) reakcje elektrodowe mogą zachodzić w odwrotnym kierunku, podczas ładowania akumulatora, gdy przywraca się stan początkowy ogniwa. Zagadnienie to zostanie omówione w dalszej części niniejszego poradnika, w rozdziale dotyczącym praktycznego wykorzystania elektrolizy.

4.11.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie elementy ogniwa są niezbędne, aby ogniwo działało?
2. Co to jest klucz elektrolityczny i jaką pełni funkcję w ogniwie?
3. Jak można zdefiniować siłę elektromotoryczną ogniwa?
4. Jaki proces zachodzi na katodzie każdego ogniwa i jaki ma znak ta elektroda?
5. Jaki znak ma obudowa zwykłej baterii kwaśnej?
6. Które z półogniw, nikielowe, czy kadmowe jest katodą w ogniwie nikielowo-kadmowym?
7. Jakie występują różnice w budowie i zasadzie działania kwaśnych i alkalicznych ogniw Leclanche'go?
8. Co to znaczy, że akumulator jest ogniwem wtórnym?
9. Dlaczego podczas pracy akumulatora ołowianego następują zmiany gęstości elektrolitu?
10. Z jakiego materiału wykonane są elektrody akumulatora ołowianego i jaki stosuje się w nim elektrolit?

4.11.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Oblicz siłę elektromotoryczną ogniwa, złożonego z półogniwa srebrowego i cynkowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) zidentyfikować katodę oraz anodę ogniwa,

- 3) określić potencjały poszczególnych półogniw, na podstawie szeregu elektrochemicznego,
- 4) dokonać stosownych obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- tablice chemiczne,
- kalkulator.

Ćwiczenie 2

Zaprojektuj dwa ogniwa galwaniczne o jednej elektrodzie takiej samej, przy czym w pierwszym ogniwie byłaby ona elektrodą dodatnią, a w drugim ujemną oraz oblicz siłę elektromotoryczną zaprojektowanych ogniw.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) dokonać analizy problemu, w tym: określić rodzaj elektrody ujemnej i dodatniej w ogniwach galwanicznych oraz określić, która z elektrod (półogniw) ma wyższy potencjał,
- 3) dobrać drugą elektrodę do projektowanych ogniw, na podstawie szeregu elektrochemicznego,
- 4) dokonać stosownych obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- tablice chemiczne,
- kalkulator.

4.11.4. Sprawdzian postępów

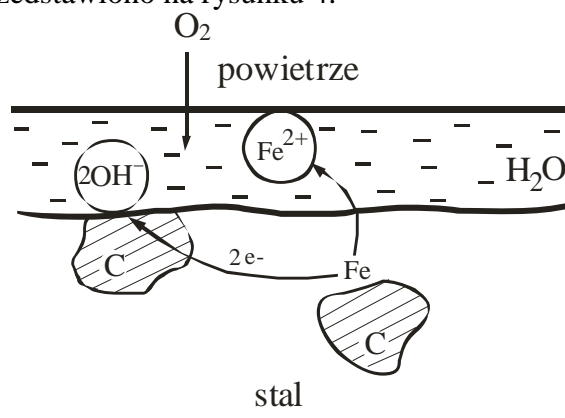
Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) sprecyzować co to jest ogniwo galwaniczne?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) określić znaki elektrod ogniwa galwanicznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) stosować symboliczny zapis ogniw?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) podać definicję i sposób wyznaczania siły elektromotorycznej ogniw?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) podać klasyfikację ogniw galwanicznych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) omówić budowę ogniwa Daniela?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) omówić budowę ogniw Leclanche'go?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) omówić budowę i zasadę działania akumulatora ołowianego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) projektować ogniwa galwaniczne w oparciu o dane z szeregu elektrochemicznego metali?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

4.12. Korozja elektrochemiczna metali i sposoby ochrony przeciwkorozyjnej

4.12.1. Materiał nauczania

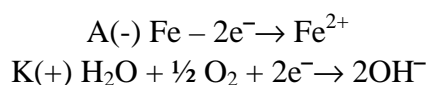
Korozja elektrochemiczna metali stanowi zespół reakcji red-ox, przebiegających w mikroogniwie, wytworzonym na styku faz żelaza i węgla (lub węgliku żelaza), występujących w stopach, np. w stali. Produktem korozji żelaza i jego stopów jest rdza, złożona głównie z wodorotlenków, żelaza, tlenków i węglanów żelaza. Warunkiem koniecznym do powstawania rdzy, a więc niszczenia korozyjnego metali jest obecność wody wraz z rozpuszczonym w niej tlenem, która stanowi elektrolit powierzchniowy. Schemat takiego mikroogniwa przedstawiono na rysunku 4.



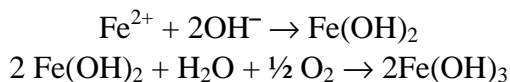
Rys. 4. Schemat mikroogniwa pozwalającego na przebieg procesów korozyjnych

W ogniwie tym występują dwa półogniwa, tj. żelazowe oraz węglowe, tworząc układ elektrod zwartych, bez obwodu zewnętrznego. Potencjał półogniwa żelazowego jest niższy niż półogniwa węglowego. W związku z powyższym półogniwo żelazowe stanowi anodę wytworzonego ogniwa, a tym samym przebiegać będzie w nim proces utleniania żelaza do kationów. Natomiast półogniwo węglowe stanowić będzie katodę, na której przebiegać będą procesy redukcyjne z udziałem cząsteczek wody.

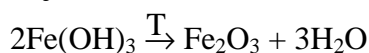
Schematycznie reakcje przebiegające w poszczególnych półogniwach można zapisać następującymi równaniami:



Powstające kationy żelaza i aniony hydroksylowe reagując ze sobą wytwarzają wodorotlenek żelaza(II), który podczas dalszego utleniania może przekształcać się w wodorotlenek żelaza(III). Reakcje te można zapisać następującymi równaniami:

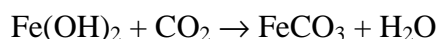


Wodorotlenek żelaza(III) pod wpływem podwyższonej temperatury podlega reakcji analizy, zgodnie z równaniem reakcji:



Ze względu na obecność w środowisku atmosferycznym znacznych ilości ditlenku węgla możliwe jest także powstawanie podczas procesów korozyjnych węglanów żelaza, które

powstają w reakcji ditlenku węgla z wodorotlenkiem żelaza(II). Przemianę tę można opisać następującym równaniem reakcji:



Znajomość mechanizmu korozji umożliwia stosowanie różnorodnych metod zabezpieczających konstrukcje i wyroby stalowe przed korodującym działaniem środowiska.

Do najważniejszych z nich należą:

- metaliczne powłoki ochronne, nakładane galwanicznie,
- niemetaliczne powłoki ochronne,
- ochrona protektorowa.

Szerszy opis wykorzystania galwanicznych powłok metalicznych do ochrony stali przed korozją zostanie przedstawiony w dalszym rozdziale niniejszego poradnika, dotyczącym praktycznego wykorzystania elektrolizy. Niemniej jednak skuteczna ochrona przeciwkorozyjna stali jest możliwa przez metale znajdujące się przed żelazem w szeregu elektrochemicznym, co powoduje, że spełniają one rolę anody ogniwa i nawet jeżeli powłoka ulegnie uszkodzeniu mechanicznemu, do roztworu nie będzie przechodziło żelazo, lecz metal tworzący powłokę.

Zadaniem powłok niemetalicznych jest izolowanie powierzchni metalu od dostępu tlenu i wody. Powłoki takie wykonuje się poprzez nakładanie różnego typu lakierów, emalii, smoły lub preparatów asfaltopochodnych. Należy także zauważyć, iż niektóre metale samorzutnie pokrywają się warstwą tlenkową, tworząc tym samym barierę oddzielającą podłoże od negatywnych skutków oddziaływania środowiska zewnętrznego. Proces ten nosi nazwę pasywacji i dotyczy m.in. glinu.

Ochrona protektorowa polega natomiast na przytwierdzeniu do konstrukcji stalowych tzw. protektorów, którymi są pręty wykonane z metalu o niższym od żelaza potencjale normalnym (np. magnez, cynk). Protektor stanowi anodę zwartego ogniwa i sam zużywa się, przechodząc do środowiska zewnętrznego (np. wody morskiej lub wód gruntowych). Protektory ze względu na zużywanie się podczas ich eksploatacji muszą być okresowo wymieniane.

4.12.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Na czym polega korozja elektrochemiczna stali?
2. Jakie reakcje chemiczne przebiegają podczas procesów korozyjnych?
3. Co to jest rdza i jakie substancje wchodzi w jej skład?
4. Jakie czynniki są niezbędne do przebiegu procesów korozyjnych?
5. W jaki sposób można zabezpieczać wyroby stalowe przed korozją?
6. Na czym polega protektorowa ochrona przed korozją?
7. Na czym polega przeciwkorozyjne działanie powłok niemetalicznych?
8. Jakie metale mogą być wykorzystywane do wytworzenia skutecznych powłok przeciwkorozyjnych?
9. Na czym polega proces pasywacji?

4.12.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zbadaj szybkość korozji żelaza w kontakcie z miedzią oraz cynkiem. Jako wskaźnik stężenia jonów żelaza(II), tworzących się podczas korozji należy wykorzystać roztwór sześciocyjanożelazianu(III) potasu – $K_3[Fe(CN)_6]$, który tworzy z jonami Fe^{2+} związek o zabarwieniu błękitnym.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, stosowanych w ćwiczeniu,
- 4) przygotować blaszki żelazne, miedziowe i cynkowe oraz oczyścić je drobnym papierem ściernym i przemyć alkoholem etylowym,
- 5) wprowadzić do trzech probówek, oznaczonych numerami 1, 2, 3, taką samą ilość kwasu siarkowego(VI) oraz po 2 krople $K_3[Fe(CN)_6]$,
- 6) wrzucić do probówek przygotowane blaszki, tj. do probówki nr 1 tylko blaszkę żelazną, do probówki nr 2 blaszkę żelazną złączoną z miedzią, do probówki nr 3 blaszkę żelazną złączoną z cynkową,
- 7) zaobserwować w czasie eksperymentu intensywność wydzielania się gazu w poszczególnych probówkach,
- 8) wyjąć blaszki po określonym czasie trwania eksperymentu i porównać intensywność zabarwienia roztworu w poszczególnych probówkach,
- 9) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- blaszki metalowe o takich samych wymiarach: żelazne – 3 szt., miedziana – 1 szt., cynkowa – 1 szt.,
- probówki – 3 szt.,
- statyw na probówki – 1 szt.,
- materiały pomocnicze: papier ścierny, pęseta,
- odczynniki chemiczne: kwas siarkowy(VI), roztwór $K_3[Fe(CN)_6]$, alkohol etylowy,
- materiały piśmiennicze,
- środki ochrony indywidualnej (rękawiczki),
- instrukcja stanowiskowa.

Ćwiczenie 2

Na podstawie danych odszukanych w tablicach chemicznych i niniejszym poradniku oceń, który materiał koroduje szybciej w przypadku uszkodzenia powłoki ochronnej: żelazo pomiedziowane czy pozłoczone?

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) odszukać potencjały stosownych półogniw,

- 3) wyjaśnić istotę zjawiska na podstawie danych z szeregu elektrochemicznego metali (podać które półogniwo będzie anodą, a które katodą),
- 4) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- tablice chemiczne.

4.12.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) omówić, na czym polega korozja elektrochemiczna stali?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) wymienić, jakie czynniki wpływają na szybkość korozji elektrochemicznej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zapisać reakcje chemiczne przebiegające podczas korozji elektrochemicznej stali?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) omówić wykorzystanie powłok jako metody ochrony przeciwkorozyjnej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) omówić, na czym polega ochrona protektorowa przed korozją?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) opisać parametry określające szybkość korozji?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

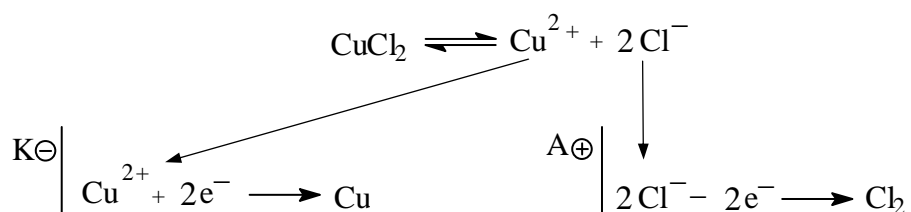
4.13. Przemiany zachodzące w elektrolicie pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego

4.13.1. Materiał nauczania

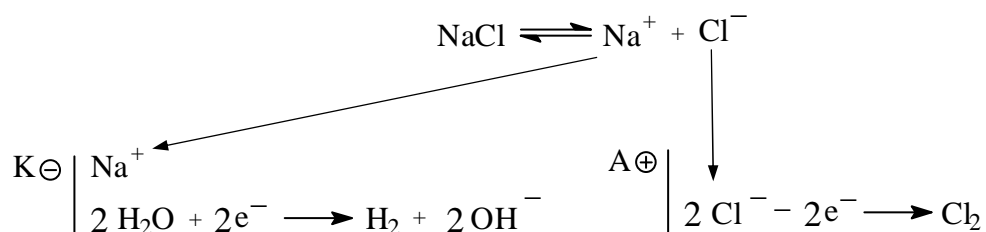
Elektroliza jest to zespół procesów zachodzących w czasie przepływu stałego prądu elektrycznego przez roztwór elektrolitu lub stopiony elektrolit. Zjawiska zachodzące w elektrolizerze polegają na ruchu jonów w polu elektrycznym wytworzonym pomiędzy metalicznymi elektrodami. W obszarze elektrodowym zachodzą wówczas reakcje typu red-ox. Na katodzie (w elektrolizerze jest to elektroda ujemna) zachodzi redukcja migrujących kationów, natomiast na anodzie (w elektrolizerze posiada znak dodatni) przebiegają procesy utleniania jonów ujemnych. Przemiana zachodząca podczas elektrolizy jest procesem odwrotnym w stosunku do przemiany zachodzącej w czasie pracy odpowiedniego ogniwa galwanicznego. W związku z tym warunkiem wydzielania się podczas elektrolizy określonych produktów na poszczególnych elektrodach jest przyłożenie zewnętrznego napięcia, tzw. napięcia rozkładowego U_r , przewyższającego wartość SEM ogniwa utworzonego z identycznych półogniw.

Zasadnicza różnica pomiędzy elektrolizerem a ogniwem galwanicznym polega więc na tym, iż w ogniwie reakcja red-ox przebiega samorzutnie, powodując przepływ elektronów w obwodzie zewnętrznym, natomiast w elektrolizerze przyłożone napięcie zewnętrzne wymusza proces odwrotny, a elektrony poruszają się w przeciwną stronę.

Przykładowo, podczas elektrolizy wodnego roztworu CuCl_2 , prowadzonej na elektrodach platynowych lub węglowych, przebiegają następujące reakcje elektrodowe, w których biorą udział jony zdysocjowanej soli, stanowiącej elektrolit:



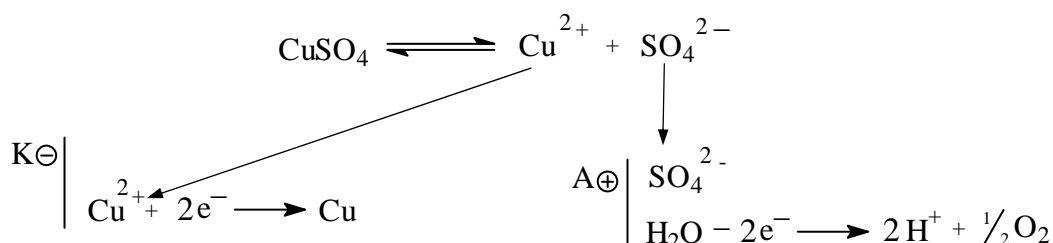
Na elektrodach platynowych nie jest możliwe wydzielenie wszelkich produktów metalicznych z wodnych roztworów elektrolitów, dotyczy to przede wszystkim związków chemicznych zawierających litowce i berylowe. Przykładowo podczas elektrolizy wodnego roztworu, chlorku sodu, prowadzonego na elektrodach platynowych na katodzie następuje redukcja wody z wydzieleniem wodoru, a na anodzie wydzielą się chlor. Reakcje elektrodowe przedstawiono poniżej.



Wydzielenie litowców (np. sodu lub potasu) podczas elektrolizy wodnych roztworów jest możliwe tylko na katodzie rtęciowej, na której tworzy się amalgamat wydzielonego metalu

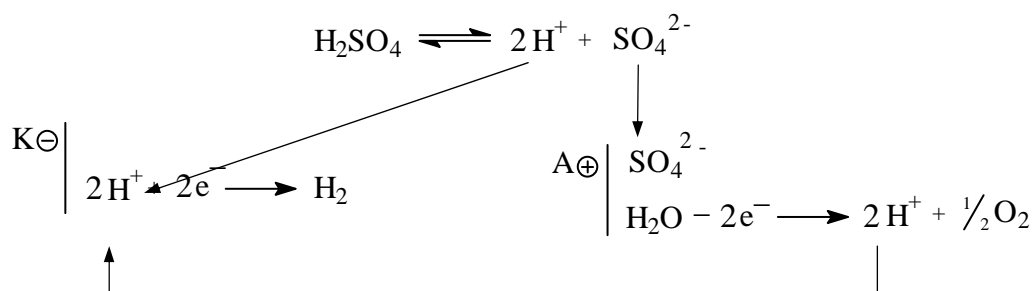
z rtęcią. Natomiast bezpośrednio wydzielenie tego typu metali lekkich na elektrodach platynowych jest możliwe wyłącznie z elektrolitów, stanowiących stopione sole.

W przypadku elektrolizy wodnych roztworów soli, typu siarczanów lub azotanów (czyli soli o złożonym anionie reszty kwasowej) proces przebiega z wydzieleniem na anodzie tlenu, będącego produktem utleniania cząsteczek wody. Schemat elektrolizy tego typu roztworu, przeprowadzonej na elektrodach platynowych, przedstawiono na przykładzie siarczanu(VI) miedzi(II).

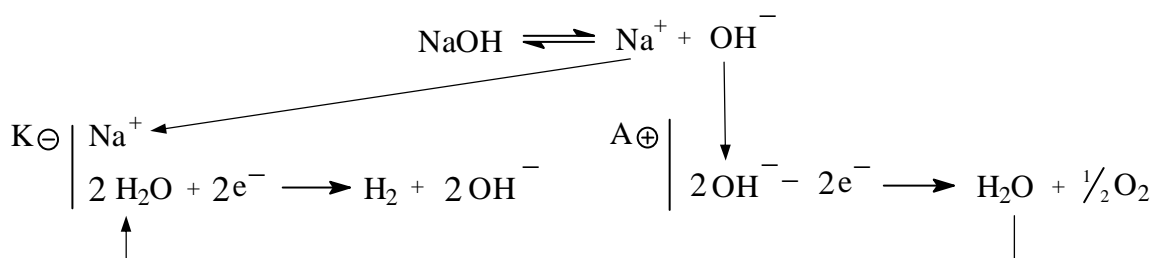


Elektroliza wodnego roztworu siarczanu(VI) miedzi(II), prowadzona na elektrodach miedzianych jest wykorzystywana do rafinacji miedzi hutniczej. Zagadnienie to zostanie omówione w kolejnym rozdziale niniejszego poradnika.

Ciekawym przypadkiem jest elektroliza wodnych roztworów kwasów tlenowych, np. zdysocjowanego kwasu siarkowego(VI). Podczas tego procesu na katodzie wydzielą się wodór, natomiast na anodzie tlen. Schemat reakcji elektrodowych przedstawiono poniżej.



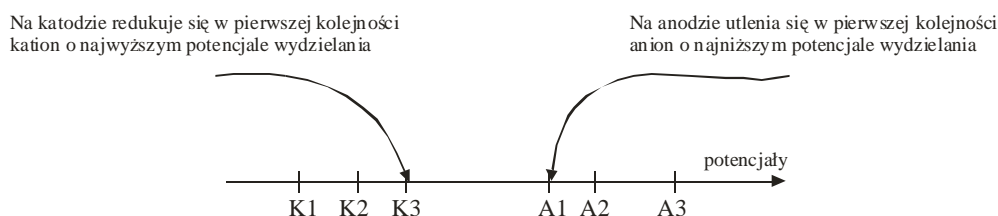
Analogiczne produkty, tj. wodór na katodzie oraz tlen na anodzie, są otrzymywane podczas elektrolizy wodnych roztworów wodorotlenków metali lekkich, prowadzonej na elektrodach platynowych lub grafitowych. Równania reakcji elektrodowych, zachodzących podczas elektrolizy wodnego roztworu wodorotlenku sodu przedstawiono poniżej.



Analiza reakcji zachodzących podczas elektrolizy wodnych roztworów kwasów tlenowych lub wodnych roztworów wodorotlenków metali lekkich wskazuje, że wypadkową reakcją jest rozkład elektrolityczny wody. Powstające podczas elektrolizy produkty, w tym jony, kompensują ubytek jonów pochodzących z dysocjacji elektrolitu i wykorzystanych w reakcjach elektrodowych. Przykładowo, powstająca na elektrodzie w wyniku elektrolizy NaOH woda podlega redukcji na katodzie, gdzie wytwarzane są aniony wodorotlenkowe,

biorące następnie udział w procesach utleniania, przebiegających na anodzie. Natomiast w przypadku elektrolizy kwasu siarkowego(VI) powstające na anodzie kationy wodorowe, są następnie wykorzystywane ilościowego procesach redukcji zachodzących na katodzie. W związku z powyższym nie zachodzi konieczność wykorzystywania jonów powstałych podczas dysocjacji kwasu lub zasady. Do zainicjowania elektrolizy wody niezbędne są jony, a więc elektroliza czystej wody jest praktycznie niemożliwa, ze względu na bardzo małą dysocjację cząsteczek wody, a tym samym granicznie niską ilość jonów znajdujących się w środowisku elektrolitycznym. Nasuwa się więc wniosek, że jednoczesne wytworzenie wodoru oraz tlenu jest możliwe podczas elektrolizy lekko zakwaszonej lub lekko zalkalizowanej wody, co umożliwi przepływ jonów pomiędzy elektrodami.

Jeżeli roztwór poddany elektrolizie zawiera kilka kationów (np. K1, K2, K3) oraz kilka anionów (np. A1, A2, A3) wówczas w pierwszej kolejności na katodzie wydzielą się ten kation, który posiada najwyższy potencjał wydzielania, natomiast na anodzie wydzielą się anion o najniższym potencjale wydzielania. Regułę tę schematycznie przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat kolejności redukcji kationów oraz utleniania anionów podczas elektrolizy

Kolejność wydzielania się metali, na skutek redukcji kationów, może być określana na podstawie szeregu napięciowego metali. Przykładowo, jeżeli w roztworze poddanym elektrolizie, znajdują się kationy cynku, żelaza oraz niklu to jako pierwszy będzie wydzielał się nikiel ($E = -0,24V$), następnie żelazo ($E = -0,44V$), a na końcu wydzielą się cynk ($E = -0,76 V$).

Do ilościowego opisu elektrolizy służą prawa Faradaya. Pierwsze prawo mówi, że masa substancji wydzielonej na jednej z elektrod jest proporcjonalna do natężenia prądu przepływającego przez elektrolizer i czasu jego przepływu, co można zapisać równaniem:

$$m = k \cdot I \cdot t$$

gdzie:

k – równoważnik elektrochemiczny zależny od rodzaju substancji (jest to masa substancji wydzielonej po przepłynięciu przez elektrolit prądu o natężeniu 1 A w czasie 1 s, czyli po przepłynięciu ładunku o wartości 1 C),

I – natężenie prądu [A],

t – czas jego przepływu [s].

Natomiast drugie prawo Faradaya mówi, że stosunek masy molowej substancji wydzielanej na jednej z elektrod (m) do iloczynu jej równoważnika elektrochemicznego (k) i liczby moli elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej (z) jest wielkością stałą i wynosi dla wszystkich procesów elektrolizy 1 farad (F), czyli około $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

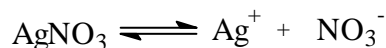
$$F = \frac{m}{k \cdot z}$$

Praktyczne wykorzystanie praw Faradaya do obliczeń elektrochemicznych zostanie omówione na poniższym przykładzie.

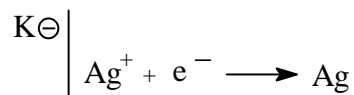
Przykład

Obliczyć masę srebra wydzielonego na katodzie platynowej, podczas elektrolizy wodnego roztworu azotanu(V)srebra, prądem o natężeniu 2A, w czasie 0,5 godziny.

Rozwiązanie postawionego problemu należy rozpocząć od napisania równania reakcji półokwowej, przebiegającej na katodzie, do której dążą kationy srebra, powstałe podczas dysocjacji AgNO_3 .



Na katodzie przebiega redukcja jonów srebra, co można zapisać reakcją:



Następnie, wykorzystując dane z zadania można wyznaczyć całkowity ładunek (wyrażony w Kulombach), który przepłynął przez elektrolizer i który spowodował wydzielenie się srebra na katodzie. Do tego celu należy zastosować równanie:

$$Q = I \cdot t$$

gdzie: I – natężenie prądu elektrolizy w [A], t – czas elektrolizy w [s].

Podstawiając do wzoru dane z zadania, tj. $I = 2\text{A}$, $t = 0,5 \text{ godz.} = 1800 \text{ s}$, otrzymuje się wartość ładunku:

$$Q = 2 \text{ A} \cdot 1800 \text{ s} = 3600 \text{ C (Kulomb)}$$

Ładunek wyznaczony w kulombach przelicza się następnie na Farady, stosując do tego celu stałą Faradaya, tj. $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$.

Zatem:

$$\begin{array}{l} 96500 \text{ C} \text{ --- } 1 \text{ F} \\ 3600 \text{ C} \text{ --- } x \text{ F} \end{array}$$

Stąd:

$$x = 0,04 \text{ F}$$

Wykorzystując następnie równanie reakcji elektrodowej można ułożyć proporcję wiążącą ilość moli srebra (współczynnik stechiometryczny przed srebrem, który wynosi 1) z ładunkiem, który spowodował wydzielenie tej ilości srebra (współczynnik stechiometryczny opisujący ilość elektronów wymienionych na katodzie, który wynosi 1). Natomiast drugi wiersz proporcji uwzględnia rzeczywisty ładunek, który przepłynął przez elektrolizer, tj. 0.04 F.

Omówiona proporcja ma postać:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol Ag} \text{ --- } 1 \text{ F (z równania elektrodowego)} \\ x \text{ mol Ag} \text{ --- } 0,04 \text{ F (z obliczeń na podstawie danych zadania)} \end{array}$$

Stąd ilość moli srebra, wydzielonego w rzeczywistych warunkach prowadzenia elektrolizy, podczas której przepłynął ładunek 0,04 wynosi:

$$x = (1 \text{ mol Ag} \cdot 0,04 \text{ F}) : 1 \text{ F} = 0,04 \text{ mol}$$

Przekształcając następnie wzór, wiążący ilość moli danej substancji z jej masą i masą molową, można wyznaczyć masę wydzielonego na katodzie srebra:

$$m = n \cdot M$$

gdzie:

n – ilość moli substancji, M – masa molowa tej substancji (określona na podstawie danych tabelarycznych lub z układu okresowego – masa molowa jest liczbowo równa masie cząsteczkowej).

$$m_{\text{Ag}} = 0,04 \text{ mol} \cdot 108 \text{ g/mol} = 4,32 \text{ g}$$

Odpowiedź. Podczas elektrolizy AgNO_3 , prowadzonej prądem o natężeniu 2 A, przez 0,5 godziny, na katodzie wydzielili się 4,32 g srebra.

4.13.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Na czym polega elektroliza?
2. Czy występują różnice pomiędzy znakami elektrod ogniwa i elektrolizera?
3. Jakie procesy red-ox przebiegają na anodzie elektrolizera, a jakie na katodzie?
4. Jaki jest warunek elektrolitycznego wydzielenia określonego produktu na elektrodzie?
5. Jakie produkty i na których elektrodach wydzielą się podczas elektrolizy lekko zakwaszonej wody?
6. W jakich warunkach jest możliwość wydzielenia sodu metalicznego podczas elektrolizy NaCl ?
7. Jaki produkt wydzielili się na anodzie, a jaki na katodzie podczas elektrolizy azotanu(V) srebra, przeprowadzonej na elektrodach platynowych?
8. Jaki produkt wydzielili się podczas elektrolizy wodnego roztworu CuSO_4 , prowadzonej na katodzie miedzianej, a jaki na katodzie platynowej?
9. Jakie parametry elektrolizy wpływają na ilość wydzielonego produktu?
10. Od czego i w jaki sposób zależy kolejność wydzielania się metali na katodzie podczas elektrolizy wodnego roztworu mieszaniny soli o różnych kationach?
11. Ile wynosi stała Faradaya?
12. Jaka postać matematyczną ma I Prawo Faradaya?
13. Jaka postać matematyczną ma II Prawo Faradaya?
14. Od czego zależy wartość ładunku przepływającego przez elektrolizer?

4.13.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Zapisz reakcje zachodzące w procesie elektrolizy roztworów wodnych kwasu azotowego(V) i azotanu(V) miedzi(II), przeprowadzonej na elektrodach platynowych.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) zapisać reakcje dysocjacji analizowanych związków chemicznych,
- 3) zapisać reakcje elektrodowe, przebiegające podczas elektrolizy,
- 4) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze.

Ćwiczenie 2

Zbadaj przewodnictwo wybranych wodnych roztworów elektrolitów.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zorganizować stanowisko laboratoryjne,
- 2) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
- 3) zapoznać się z zasadami bhp w laboratorium chemicznym oraz kartami charakterystyk substancji chemicznych wykorzystywanych w ćwiczeniu,
- 4) przygotować sześć zlewek o pojemności 50 cm^3 ,
- 5) wlać do pięciu zlewek taką samą ilość następujących jednakowo stężonych substancji: wodny roztwór kwasu solnego, wodny roztwór wodorotlenku sodu, roztworu soli kuchennej, roztwór wody amoniakalnej, wodny roztwór cukru, a także w jednej zlewce pozostawić czystą wodę destylowaną,
- 6) umieścić w zlewkach elektrody grafitowe (pozyskane, np. z wkładów ołówkowych), w taki sposób aby się one nie stykały,
- 7) zmontować szeregowo obwód elektryczny, złożony z płaskiej baterii, żarówki i elektrod, przymocowanymi na końcach przewodów,
- 8) elektrody umieszczać kolejno w każdej ze zlewek, przy czym przed włożeniem do kolejnego roztworu należy je przepłukać wodą destylowaną,
- 9) zapisać obserwacje, w szczególności dotyczące natężenia światła żarówki,
- 10) wyjaśnić przyczyny zaobserwowanych zjawisk oraz ocenić moc badanych elektrolitów.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- zlewki np. o pojemności 50 cm^3 – 6 szt.,
- odczynniki chemiczne: woda destylowana, roztwór kwasu solnego, roztwór wodorotlenku sodu, roztwór soli kuchennej, woda amoniakalna, roztwór cukru (sacharozy),
- obwód elektryczny złożony z płaskiej baterii 4,5 V, żarówki, elektrod grafitowych,
- materiały piśmiennicze,
- instrukcja stanowiskowa.

4.13.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) scharakteryzować procesy przebiegające w elektrolicie pod wpływem przepływającego prądu elektrycznego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) sprecyzować jakie procesy red-ox przebiegają na katodzie elektrolizera?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) sprecyzować jakie procesy red-ox przebiegają na anodzie elektrolizera?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) napisać reakcje przyelektrodowe, przebiegające podczas elektrolizy wodnych roztworów kwasów tlenowych (np. H_2SO_4 oraz HNO_3)?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) napisać jakie reakcje przyelektrodowe przebiegają podczas elektrolizy wodnych roztworów wodorotlenków (np. NaOH)?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) napisać reakcje przyelektrodowe przebiegające podczas elektrolizy wodnych roztworów soli (np. NaCl, $CuSO_4$ oraz $NiSO_4$)?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) napisać reakcje przyelektrodowe przebiegające podczas elektrolizy stopionych roztworów soli (np. NaCl)?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) podać od czego zależy kolejność wydzielania się produktów elektrolizy na anodzie i katodzie elektrolizera?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) podać prawa Faradaya?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) dokonywać obliczeń ilości produktów wydzielonych na elektrodach podczas elektrolizy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11) określić jakie parametry procesu elektrolizy wpływają na ilość wydzielonych na elektrodach produktów?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

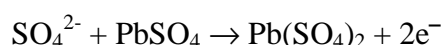
4.14. Praktyczne zastosowania procesu elektrolizy

4.14.1. Materiał nauczania

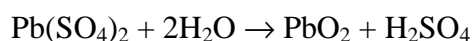
Procesy elektrolityczne znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe np.: podczas ładowania ogniw wtórnych, rafinacji miedzi, nakładania powłok ochronnych i ozdobnych, a także przemysłowego otrzymywania sody kaustycznej oraz chloru.

Ładowanie akumulatora ołowianego

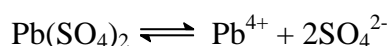
Ładowanie akumulatora ołowiowego polega na elektrolizie kwasu siarkowego, stanowiącego elektrolit akumulatora. Na elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem zewnętrznym źródła prądu (prostownika) biegnie proces, który można przedstawić równaniem:



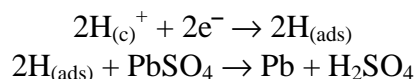
Jednocześnie powstający siarczan(VI) ołowiu(IV) ulega hydrolizie, co prowadzi do powstawania tlenku ołowiu, a więc materiału elektrody akumulatora. Proces ten można opisać równaniem reakcji:



a równolegle rozpuszczony siarczan ołowiu(IV) częściowo dysocjuje na jony



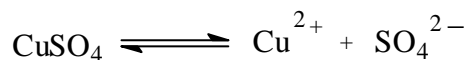
Na elektrodzie połączonej z ujemnym biegunem zewnętrznego źródła prądu zachodzą następujące procesy:



Osadzone na elektrodach ołowianych substancje są gąbczaste, co podnosi szybkość procesów elektrodowych.

Elektrolityczne oczyszczanie miedzi hutniczej

Rafinację elektrolityczną miedzi hutniczej przeprowadza się w elektrolizerach, w których elektrolitem jest wodny roztwór siarczanu miedzi(II). Pod wpływem napięcia elektrycznego następuje w dysocjowanym elektrolicie przemieszczanie się jonów. Dysocjacja elektrolitu przebiega zgodnie z równaniem:



Jony miedzi wędrują do katody i tam ulegają redukcji, co prowadzi do osadzania się miedzi metalicznej. Katoda wykonana jest z miedzi o bardzo wysokiej czystości, co ułatwia dalszą przeróbkę wydzielonego metalu wraz z materiałem katody, bez konieczności zdejmowania osadzonego materiału z powierzchni elektrody. Natomiast z anody, która jest wykonana z miedzi hutniczej, równoważna ilość miedzi przechodzi do roztworu w postaci jonów dwudodatnich, co skutkuje rozpuszczaniem się materiału anody. Reakcje przeelektrodowe, przebiegające podczas rafinacji miedzi można zapisać następującymi równaniami:



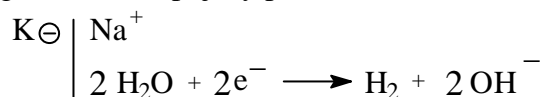
Domieszki wchodzące w skład zanieczyszczeń miedzi hutniczej nie wydzielają się na katodzie, lecz przechodzą do elektrolitu lub, w postaci szlamu, opadają na dno wanny elektrolizera. Oczyszczona miedź, wydzielona na katodzie, zawiera powyżej 99,5% czystego metalu. Po wyjęciu z elektrolizera poddaje się katody przetapianiu i odlewa się z nich wlewki różnych kształtów w zależności od planowanego przeznaczenia.

Otrzymywanie wodorotlenku sodu oraz chloru metodą elektrolizy przeponowej roztworu chlorku sodu

Otrzymywanie wodnego roztworu wodorotlenku sodu oraz gazowego chloru prowadzi się metodą elektrolityczną, przy zastosowaniu wodnego roztworu chlorku sodu jako elektrolitu, który podlega dysocjacji, zgodnie z równaniem:

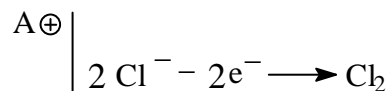


Elektrolizery są zasilane solanką o stężeniu ok. 310 g NaCl/dm³, podgrzaną do temperatury około 60°C. Przemysłowa elektroliza solanki jest prowadzona w elektrolizerach z katodą stalową i anoda grafitową. Do katody dążą kationy sody, jednak ze względu na wartość potencjału rozkładowego nie wydzielają się na tej elektrodzie, lecz następuje rozkład wody, który prowadzi do powstawania wodoru i gromadzenia się anionów hydroksylowych OH⁻. Na katodzie przebiega więc następujący proces:



Ponieważ w przestrzeni katodowej znajdują się kationy sodu (pochodzące z dysocjacji NaCl) oraz wytworzone podczas elektrolizy jony OH⁻, to podczas procesu w przestrzeni elektrodowej powstaje wodorotlenek sodu.

Natomiast na anodzie przebiega reakcja utlenienia jonów chlorkowych, co prowadzi do wydzielania się gazowego chloru, zgodnie ze schematem reakcji:



Wydzielający się na anodzie chlor mógłby wejść w reakcję z NaOH powstającym w przestrzeni katodowej, co prowadziłoby do przebiegu niepożądanego ubocznej reakcji zgodnie z równaniem:

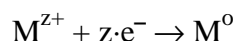


Powstający w tej reakcji chloran(I) sodu zanieczyszczałby wodorotlenek sodu. Z tego powodu konieczne jest odizolowanie przestrzeni anodowej od katodowej przeponą przepuszczającą tylko jony, a zatrzymującą cząsteczki, co uniemożliwia przebieg reakcji tworzenia chloranu(I).

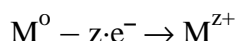
Galwaniczne nakładanie powłok ochronnych

Powłoki elektrolityczne nakłada się w procesach elektrolizy na podłoże przewodzące prąd elektryczny. Odpowiednio oczyszczone, odtłuszczone i pozbawione warstwy tlenków wyroby metalowe, przeznaczone do nakładania powłok, zanurzane są w roztworze elektrolitu, zawierającego jony metalu powłokowego. W czasie przepływu prądu stałego przez elektrolit jony metalu przemieszczają się w kierunku pokrywanego podłoża (katody) i wydzielają na nim tworząc powłokę.

Na katodzie osadzanie metalu zachodzi zgodnie z równaniem:



Jednocześnie anoda, która zwykle jest z tego samego metalu, co wytwarzana powłoka, rozpuszcza się według równania:



Powstające jony metalu zasilają elektrolit, co pozwala utrzymywać ich określone stężenie podczas elektrolizy.

Uwzględniając kryterium przeznaczenia, powłoki galwaniczne można podzielić na cztery główne rodzaje:

- ochronne – mające za zadanie ochronę metalu podłoża przed korozją,
- dekoracyjne – mające za zadanie poprawę wyglądu zewnętrznego powierzchni,
- ochronno-dekoracyjne – stosowane jako ochrona przed korozją z jednoczesnym nadaniem i zachowaniem własności dekoracyjnych powierzchni metalu podłoża,
- techniczne – mające na celu zapewnienie określonych właściwości fizykochemicznych lub mechanicznych (np. kształtowanie właściwości tribologicznych, poprawa własności elektrycznych powierzchni, poprawa zdolności łączenia przez lutowanie),

Wymagania stawiane różnego typu powłokom są precyzowane w uregulowaniach normatywnych, wśród których można wymienić:

- PN-EN 12329:2002 „Ochrona metali przed korozją. Elektrolityczne powłoki cynkowe z dodatkową obróbką na żelazie lub stali”,
- PN-EN 12330:2002 „Ochrona metali przed korozją. Elektrolityczne powłoki kadmowe na żelazie lub stali”,
- PN-EN 12540:2002 „Ochrona metali przed korozją. Elektrolityczne powłoki niklowe, nikiel-chrom, miedź-nikiel-chrom”,
- PN-EN ISO 4526:2006 „Powłoki metaliczne. Elektrolityczne powłoki niklowe do zastosowań technicznych”,
- PN-EN ISO 6158:2006 „Powłoki metaliczne. Elektrolityczne powłoki chromowe do zastosowań technicznych”.

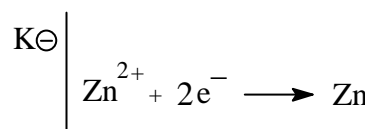
Mechanizm działania ochronnego powłok galwanicznych jest związany z rodzajem metalu podłoża i powłoki. Wyróżnia się powłoki anodowe i katodowe.

Powłoki anodowe w określonych środowiskach korozyjnych mają niższy potencjał elektrochemiczny od potencjału chronionego podłoża. Jedną z najczęściej stosowanych w przemyśle powłok metalicznych jest powłoka cynkowa. Położenie cynku w szeregu napięciowym metali decyduje, iż powłoki cynkowe osadzone zazwyczaj na wyrobach stalowych i żeliwnych wykazują charakter powłok anodowych, a więc w warunkach uszkodzenia powłoki i wytworzenia się mikroogniwa rozpuszczają się ochraniając materiał podłoża przed zniszczeniem korozyjnym. Powłoki cynkowe charakteryzują się najlepszymi właściwościami ochronnymi w stosunku do żelaza i stali, i to zarówno pod względem kosztu osadzania, jak i grubości wytwarzanych warstw.

Tego typu powłoki otrzymuje się w procesie technologicznym zwanym cynkowaniem, podczas którego stosuje się kilka typów kąpeli galwanicznych, zależnie od wymaganych właściwości i zastosowania powłoki. Są to kąpiele kwaśne, słabo kwaśne oraz alkaliczne – cyjankowe i bezcyjankowe. Cynkowanie nowej generacji jest oparte na elektrolitach alkalicznych bezcyjankowych. Szerokie zastosowanie znalazły kąpiele kwaśne do ciągłego pokrywania taśm, blach, drutów i rur stalowych. Przykładowy skład kąpeli:

- $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 500 g/l,
- $Na_2 SO_4 \cdot 10H_2O$ 50 g/l,
- $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 30 g/l.

Reakcją katodową prowadzącą do osadzania się warstwy cynku na podłożu jest redukcja przedstawiona poniższym równaniem reakcji półwkowej:



Proces jest realizowany przy pH 3,8–4,4, gęstości prądu 3–10 A/dm² i w temperaturze 18–25°C, z anodą w postaci metalicznego cynku. W procesie cynkowania ciągłego osadzona powłoka o grubości 3–12 μm stanowi zabezpieczenie przed korozją, a wartość ochronna jest proporcjonalna do grubości.

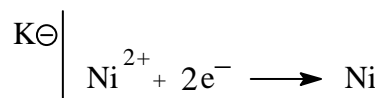
W przemyśle szczególnie dużo cynku wykorzystuje się do pokrywania blach, taśm oraz drutów stalowych. Przy zachowaniu odpowiednich warunków można również cynkować galwanicznie wyroby sprężyste. Niestety nie można stosować cynku do ochrony pojemników do przechowywania wyrobów spożywczych. Sole cynku są bowiem trujące dla organizmu człowieka. Ostatnio zaobserwować można wzrost zainteresowania w przemyśle cynkowaniem z połyskiem, co umożliwi otrzymanie stosunkowo tanich warstewek dekoracyjnych.

Powłoki katodowe w określonych środowiskach korozyjnych wykazują wyższy potencjał elektrochemiczny (bardziej dodatni) od potencjału chronionego podłoża. Pęknięcia, odpryski, pory, odsłonięcie podłoża wzbudza ogniwo galwaniczne, w którym anodą jest podłoże, ulegające korozji pod powłoką. Powłoki katodowe chronią więc podłoże wyłącznie przez mechaniczne odizolowanie od środowiska korozyjnego. Efektywność działania powłok katodowych zwiększa się ze wzrostem ich grubości.

Galwaniczne powłoki niklowe należą do najszerzej stosowanych powłok katodowych. Atrakcyjny wygląd powłok, duża odporność korozyjna, korzystne własności mechaniczne pozwalają na zastosowanie powłok w celach dekoracyjno-ochronnych oraz technicznych. Odporność niklu na działanie wielu środowisk korozyjnych wynika z jego własności pasywnych. Do niklowania stosuje się wiele kąpiel. Najszerze zastosowanie przemysłowe znalazły kąpiele typu Wattsa, oparte na trzech podstawowych składnikach:

- siarczanie(VI) niklu(II) 200–300 g/dm³,
- chlorku niklu(II) 20–60 g/dm³,
- kwasie borowym 35–45 g/dm³.

Proces prowadzi się w następujących parametrach technologicznych: gęstość prądu 1–4 A/dm², temperatura 40–55°C i zastosowaniu anody niklowej. Schemat redukcji, przebiegającej na katodzie, przedstawiono poniższym równaniem reakcji:



Do powłok katodowych należą także elektrolitycznie osadzone na stali powłoki miedziane, które pełnią zazwyczaj funkcje ochronno-dekoracyjne. Zwykle powłoka miedziana jest jedną z warstw powłoki miedź – nikiel – chrom. Również wykorzystuje się miedziowanie w celach technicznych, szczególnie w celu uzyskania warstwy ochraniającej, przede wszystkim przed nawęglaniem i azotowaniem. Miedziowanie znalazło również zastosowanie w przemyśle poligraficznym, w galwanoplastyce i wielu innych dziedzinach.

Równie powszechnie stosowane są powłoki srebrne. Są one wykorzystywane jako powłoki ochronne, a w szczególności dekoracyjne do pokrywania różnego rodzaju wyrobów jubilerskich, nakryć stołowych. Wykorzystuje się je również jako powłoki ochronne i techniczne w przemyśle elektronicznym. Szczególnie wysoką zdolność odbijania światła od powierzchni srebra wykorzystano przy produkcji różnego rodzaju reflektorów i lusterek. Wysoka odporność korozyjna i chemiczna srebra znalazła zastosowanie przy budowie aparatury chemicznej.

4.14.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Dlaczego wzrost gęstości elektrolitu świadczy o naładowaniu akumulatora?
2. Jakie reakcje zachodzą podczas ładowania akumulatora?
3. W jaki sposób można zwiększyć masę osadzanego materiału elektrod, a tym samym przyspieszyć proces ładowania akumulatora?
4. Dlaczego niezbędne jest stosowanie membrany półprzepuszczalnej w procesie elektrolitycznego otrzymywania sody kaustycznej?
5. Na czym polega elektrolityczna rafinacja miedzi hutniczej?
6. Jakie rodzaje powłok galwanicznych można wyróżnić stosując kryterium ich przeznaczenia?
7. Na czym polega różnica pomiędzy powłokami katodowymi i anodowymi?
8. Czy powłoki katodowe wykazują właściwości antykorozyjne?
9. Na czym polega ochronne działanie powłoki cynkowej naniesionej na blachę stalową?
10. Do jakiego typu powłok można zaliczyć powłokę niklową?

4.14.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Określ, po jakim czasie prowadzenia elektrolizy roztworu CuSO_4 , prądem o natężeniu $I = 0,5 \text{ A}$, powierzchnia katody, wynosząca 25 cm^2 pokryje się warstewką miedzi o grubości $0,01 \text{ mm}$. W obliczeniach należy przyjąć, iż gęstość miedzi wynosi 9 g/cm^3 .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać równania reakcji przyelektrodowych, przebiegających podczas elektrolizy roztworu CuSO_4 ,
- 3) odszukać stosowne wzory obliczeniowe,
- 4) dokonać obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia w postaci sprawozdania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

Ćwiczenia 2

Wyznaczyć procentową wydajność procesu elektrolitycznego oczyszczania niklu hutniczego, jeżeli na skutek elektrolizy prowadzonej przez 20 godzin, prądem o natężeniu 5000 A , masa niklowej katody wzrosła o 104 kg . Jako elektrolit stosowano w tym procesie wodny roztwór NiSO_4 .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zorganizować stanowisko pracy,
- 2) napisać równania reakcji przyelektrodowych, przebiegających podczas elektrolizy roztworu NiSO_4 ,

- 3) odszukać stosowne wzory obliczeniowe,
- 4) dokonać obliczeń,
- 5) przedstawić wyniki realizacji ćwiczenia w postaci sprawozdania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiały piśmiennicze,
- kalkulator.

4.14.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

	Tak	Nie
1) podać przykłady przemysłowego wykorzystania procesów elektrolizy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) omówić proces elektrochemicznej rafinacji miedzi hutniczej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) zapisać reakcje przyelektrodowe, przebiegające podczas procesu elektrochemicznej rafinacji miedzi hutniczej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) omówić istotę procesu ładowania akumulatora ołowianego?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) podać przykłady anodowych powłok ochronnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) podać przykłady katodowych powłok ochronnych?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) wskazać, które powłoki lepiej chronią stal przed korozją?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) podać reakcje trzelektrodowe przebiegające podczas nikiowania oraz chromowania?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) zapisać reakcje trzelektrodowe przebiegające podczas cynkowania stali?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) omówić istotę otrzymywania wodorotlenku sodu i chloru według technologii elektrolizy membranowej wodnego roztworu soli kuchennej?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11) zapisać reakcje trzelektrodowe otrzymywania NaOH oraz Cl ₂ podczas przemysłowego procesu elektrolizy NaCl?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12) obliczać wydajność przemysłowych procesów elektrolizy?	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

INSTRUKCJA DLA UCZNIA

1. Przeczytaj uważnie instrukcję.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Test zawiera 20 zadań. Do każdego zadania dołączone są 4 możliwości odpowiedzi. Tylko jedna jest prawidłowa.
5. Udzielaj odpowiedzi na załączonej karcie odpowiedzi, stawiając w odpowiedniej rubryce znak X. W przypadku pomyłki należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Zadania wymagają stosunkowo prostych obliczeń, które powinieneś wykonać przed wskazaniem poprawnego wyniku.
7. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz miał satysfakcję z wykonanego zadania.
8. Jeśli udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas.
9. Na rozwiązanie testu masz 40 minut.

Powodzenia!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Spalanie węgla jest reakcją
 - a) wymiany pojedynczej.
 - b) wymiany podwójnej.
 - c) analizy.
 - d) syntezy.
2. Odbarwianie wody bromowej przez etylen jest reakcją
 - a) substytucji.
 - b) addycji.
 - c) eliminacji.
 - d) polimeryzacji.
3. W wyniku termicznego rozkładu 53,8 g wapienia, zawierającego 93% węglanu wapnia otrzymano
 - a) 56 g CaO.
 - b) 100 g CaO.
 - c) 30 g CaO.
 - d) 28 g CaO.
4. Soda kaustyczna to związek chemiczny o wzorze
 - a) NaOH.
 - b) Na₂CO₃.
 - c) NH₄NO₃.
 - d) NaHCO₃.

5. Przesunięcie równowagi reakcji w kierunku produktów na skutek podwyższenia ciśnienia w reaktorze nastąpi w reakcji
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.
 - $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
 - $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$.
6. Podwyższenie wydajności równowagowej reakcji egzotermicznej jest możliwe w wyniku
- ochłodzenia układu reakcyjnego.
 - usunięcia substratu reakcji.
 - wprowadzenia inhibitora.
 - ogrzania układu reakcyjnego.
7. Katalizator reakcji chemicznej powoduje
- podwyższenie energii aktywacji, przez co przyspiesza reakcję.
 - obniżenie energii aktywacji, przez co przesuwa równowagę reakcji w prawo.
 - obniżenie energii aktywacji, przez co przyspiesza reakcję.
 - podwyższenie energii aktywacji, przez co przesuwa równowagę reakcji w lewo.
8. Stwierdzeniem fałszywym jest, iż
- kompleks aktywny ma wyższą energię od substratów, a także produktów.
 - katalizator nie bierze żadnego udziału w reakcji chemicznej.
 - energia wewnętrzna produktów reakcji egzotermicznej jest niższa od energii wewnętrznej substratów.
 - katalizator obniża energię aktywacji reakcji chemicznej.
9. Efekt energetyczny reakcji endotermicznej jest zapisywany jako
- $\Delta H > 0$ lub $\Delta Q > 0$.
 - $\Delta H > 0$ lub $\Delta Q < 0$.
 - $\Delta H < 0$ lub $\Delta Q > 0$.
 - $\Delta H < 0$ lub $\Delta Q < 0$.
10. Efekt energetyczny uwodornienia benzenu, wyznaczony na podstawie energii wiązań ($E_{\text{C}=\text{C}} = 612 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{C}-\text{C}} = 348 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{C}-\text{H}} = 415 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{H}-\text{H}} = 436 \text{ kJ/mol}$) wynosi
- 210 kJ/mol.
 - 390 kJ/mol.
 - + 120 kJ/mol.
 - + 1500 kJ mol.
11. Przemysłowym procesem endotermicznym jest
- otrzymywanie butadienu według technologii Houdry.
 - otrzymywanie saletry amonowej.
 - gaszenie wapna palonego.
 - spalanie węgla.
12. Stopień utlenienia azotu w NaNO_2 wynosi
- V.
 - III.
 - II.
 - V.

13. Reduktorem w reakcji $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ jest
- tlenek węgla(II).
 - tlenek żelaza(II).
 - tlenek żelaza (III).
 - reakcja nie jest przemianą red-ox.
14. Odczynnik Fentona zawiera
- chlor.
 - nadtlenek wodoru.
 - siarczan(IV) sodu.
 - tlenek manganu(IV).
15. Siła elektromotoryczna ogniwa $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 (\text{aq}) || \text{CuSO}_4 (\text{aq}) | \text{Cu}$ wynosi
- 1,100 V.
 - 0,426 V.
 - + 1,130 V.
 - + 1,500 V.
16. W ogniwie galwanicznym, zawierającym półogniwo niklowe jako katodę, anodą może być półogniwo
- platynowe.
 - srebrowe.
 - żelazowe.
 - miedziane.
17. Konstrukcja stalowa, w celu ochrony przeciwkorozyjnej, jest zabezpieczana protektorem
- miedzianym.
 - cynowym.
 - cynkowym.
 - niklowym.
18. Głównym składnikiem rdzy powstającej podczas korozji stali jest
- tlenek żelaza(III).
 - wodorowęglan miedzi(II).
 - siarczan(VI) żelaza(II).
 - tlenek aluminium.
19. Podczas elektrolizy wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) na platynowej katodzie jest wydzielany
- tlen.
 - wodór.
 - ditlenek siarki.
 - diwoderek siarki.
20. Elektrolizer przeznaczony do przemysłowej rafinacji miedzi hutniczej jest wyposażony w elektrody
- niklowe.
 - platynowe.
 - grafitowe.
 - miedziane.

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko

Stosowanie reakcji chemicznych w procesach przemysłowych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
Razem:					

6. LITERATURA

1. Anielak A.: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN, Warszawa 2002
2. Bartkiewicz B.: Oczyszczanie ścieków przemysłowych. PWN, Warszawa 2006
3. Cox P.A.: Chemia nieorganiczna. PWN, Warszawa 2004
4. Czapnik E., Wojciechowska-Piskorska H.: BHP w laboratoriach chemicznych. ODDK, Gdańsk 2001
5. Dobkowska Z., Pazdro K.: Szkolny poradnik chemiczny. WSiP, Warszawa 1990
6. Głowacki Z.: Chemia ćwiczenia, część 1 i 2. Wydawnictwo Tutor, Toruń 2003
7. Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych. WNT, Warszawa 2000
8. Kałuża B., Kamińska F.: Chemia zakres podstawowy, część 1 Chemia ogólna i nieorganiczna. Wydawnictwo Żak, Warszawa 2002
9. Kałuża B., Kamińska F.: Chemia zakres podstawowy, część 2 Chemia organiczna. Wydawnictwo Żak, Warszawa 2003
10. Kolditz L. (red.): Chemia nieorganiczna. PWN, Warszawa 1994
11. Molenda J.: Chemia Techniczna. WNT, Warszawa 1985
12. Molenda J.: Chemia w przemyśle: surowce – procesy – produkty. WSiP, Warszawa 1996
13. Okoniewski S.: Technologia metali. WSiP, Warszawa 1975
14. Pajdowski L.: Chemia ogólna. PWN, Warszawa 1999
15. Pazdro K.: Zbiór zadań z chemii do szkół ponadgimnazjalnych. Zakres rozszerzony. Oficyna Wydawnicza Krzysztof Puzdro, Warszawa 2005
16. Pielichowski J., Puszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2003
17. Praca zbiorowa: Encyklopedia dla wszystkich. Chemia. WNT, Warszawa 2001
18. Praca zbiorowa: Poradnik chemika analityka. WNT, Warszawa 1998
19. Praca zbiorowa: Poradnik galwanotechnika. WNT, Warszawa 2002
20. Rączkowski B.: BHP w praktyce. ODDK, Gdańsk 1999
21. Saechtling H.: Tworzywa sztuczne. Poradnik. WNT, Warszawa 2000
22. Sienko M., Plane R.: Chemia. Podstawy i zastosowania. WNT, Warszawa 2002
23. Tonon J.: Substancje i preparaty chemiczne – identyfikacja i ocena zagrożeń. CIOP Warszawa 2002
24. Ufnalski W.: Podstawy obliczeń chemicznych z programami komputerowymi. WNT, Warszawa 1999
25. Wasiliewa E., Granowskaja A., i.in. (tłum. Jacewicz-Miachalska J.): Ćwiczenie laboratoryjne z chemii ogólnej. Metody półmikro. PWN, Warszawa 1969
26. White J.R., De S.K.: Poradnik technologa gumy. Wyd. IPG Stomil 2003
27. Zieliński A.: Chemiczna technologia organiczna. WNT, Warszawa 1976