

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



Методические указания по организации самостоятельной работы и задания по дисциплине БД.01 «РУССКИЙ ЯЗЫК» для обучающихся по специальности

20.02.01 «

»

программа подготовки специалистов среднего звена

Автор: Великжанина Н.А.

Одобрена на заседании кафедры
Иностранных языков и деловой
коммуникации (ИЯДК)

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Юсупова Л.Г.

(Фамилия И.О.)

Протокол №1 от 06.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень тем внеаудиторной самостоятельной работы	3
Задания для самостоятельного выполнения по каждой теме	4
Подготовка к другой форме контроля	4
Подготовка к экзамену	5
Критерии оценивания	5
Список литературы	6

Перечень тем внеаудиторной самостоятельной работы

Для студентов очной формы обучения

№	Тема, раздел	Объем часов на самостоятельную работу	Наименование оценочного средства
1.	Орфография. Цели и задачи курса. Язык и его составляющие. Фонетический принцип русской орфографии. Позиционные изменения звуков. Правописание безударных гласных в корне	18	Опрос практико-ориентир. задание
	Подготовка к другой форме контроля	2	Другая форма контроля
2.	Синтаксис и пунктуация. Словосочетание как основная единица синтаксиса. Понятие словосочетания. Типы словосочетаний. Простое предложение. Типы простых предложений.	20	Практико-ориентированное задание
	Подготовка к экзамену	3	экзамен
	Всего:	43	

Задания для самостоятельного выполнения по каждой теме

Тема 1:

Орфография

Форма проведения: опрос, практико-ориентированные задания

Знать:

- язык и его составляющие.
- фонетический принцип русской орфографии
- позиционные изменения звуков.
- морфемный принцип орфографии.

Примерные задания по теме: правописание безударных гласных в корне слова. Разделительные Ъ и Ь знаки. Морфемный принцип орфографии. Понятие морфемы. Способы словообразования. Чередующиеся гласные в корне слова. Правописание приставок О –Е после шипящих. Морфологический принцип орфографии. Правописание Н и НН в разных частях речи. НЕ с разными частями речи. Мягкий знак после шипящих. Особенности служебных частей речи. Производные предлоги.

Тема 2

:Синтаксис и пунктуация

Форма проведения: опрос, практико-ориентированное задание

Знать:

- типы простых предложений
- основные принципы русской пунктуации,
- виды и типы словосочетаний

Примерные задания по теме: словосочетание как основная единица синтаксиса. Понятие словосочетания. Типы словосочетаний. Простое предложение. Типы простых предложений. Простое предложение с обособленным определением Простое предложение с обособленным обстоятельством. Тире между подлежащим и сказуемым в простом предложении Понятие о сложном предложении. Типы сложных предложений. Знаки препинания в сложном предложении. Вводные слова и предложения.

Подготовка к другой форме контроля

Другая форма контроля включает в себя:

- письменное выполнение заданий на точное понимание предложенного вопроса (количество вопросов в работе – 1);
- выполнение практико-ориентированного задания по изученной теме (количество заданий – 1).

Для выполнения письменных заданий, предложенных к текстам, необходимо внимательно прочитать текст и понять его содержание. Ответы на поставленные вопросы должны быть оформлены в письменном виде, должны быть точными, соответствовать содержанию прочитанного текста. Любые ошибки могут служить поводом для снижения оценки. Рекомендуемое время, отводимое для чтения текста и выполнения письменных заданий к нему – 60 минут.

При выполнении предложенных тестовых заданий, следует внимательно прочитать каждый из поставленных вопросов и предлагаемые варианты ответа. В качестве ответа надлежит выбрать один индекс, соответствующий правильному ответу. Тестовые задания составлены таким образом, что в каждом из них правильным является лишь один из предложенных вариантов ответа. Рекомендуемое время на выполнение тестовых заданий – 15 минут.

Подготовка к экзамену

Экзамен включает в себя:

1. Письменное выполнение заданий на точное понимание поставленных вопросов (количество вопросов в работе – 1);
2. лексико-грамматический тест (количество заданий – 10).

Ответы на письменные задания должны быть точными, соответствующими содержанию текста, грамматически, лексически и синтаксически правильно оформленными. Ответ, представляющий бессвязный набор слов рассматривается как неверный. Наличие в ответах любой грубой ошибки является основанием для снижения оценки. Оценка за письменный зачет может быть снижена за небрежное оформление работы (недопустимые сокращения, зачеркивания, неразборчивый почерк). Рекомендуемое время, отводимое для чтения текста и выполнения письменных заданий к нему – 60 минут.

Прежде чем приступить к выполнению тестовых заданий обучающийся должен внимательно ознакомиться со всеми предложенными вопросами. Далее, в соответствии с инструкцией к тестовым заданиям, студент должен ответить на поставленные вопросы: выбрать один или несколько ответов из предложенного списка, установить соответствие элементов двух списков, расположить элементы списка в определенной последовательности, самостоятельно сформулировать ответ и т.д. Рекомендуемое время на выполнение тестовых заданий – 15 минут.

Критерии оценивания

Опрос

Критерии оценивания:

- правильность ответа на вопросы;
- всесторонность и глубина ответа (полнота);
- лексически верное оформление ответ,
- грамматически верное оформление ответа;
- логически верное оформление ответа.

Каждый показатель – 1 балл.

Критерии оценки:

- оценка «отлично» 5 баллов (90-100%);
- оценка «хорошо» 4 балла (70-89%);
- оценка «удовлетворительно» 3 балла (50-69%);
- оценка «неудовлетворительно» 0-2 балла (0-49%).

Практико-ориентированные задания

Критерии оценивания:

- логичность изложения материала (1-2 балла),
- решение коммуникативной задачи (1 балл),
- соответствие словарного запаса поставленной коммуникативной задаче (1 балл), -- использование разнообразных грамматических конструкций в соответствии с поставленной задачей (1 балл).

Критерии оценки:

- 4-5 баллов (90-100%) - оценка «отлично»
- 3 балла (70-89%) - оценка «хорошо»
- 2 балла (50-69%) - оценка «удовлетворительно»
- 0-1 балл (0-49%) - оценка «неудовлетворительно»

Другая форма контроля

Критерии оценивания: правильность ответа – 1 балл. Количество баллов за другую форму контроля складывается из суммы баллов за каждое задание (теоретический вопрос для зачета и практико-ориентированное задание).

Критерии оценки:

- оценка «отлично», если дано 20 – 22 правильных ответа (20-22 балла, 90-100%);
- оценка «хорошо», если дано 16 – 19 верных ответов (16 – 19 баллов, 70-89%);
- оценка «удовлетворительно», если дано 11 – 15 верных ответов (11 – 15 баллов, 50-69%);
- оценка «неудовлетворительно» выставляется обучающемуся, если дано 0-10 правильных ответов (0 – 10 баллов, 0 – 49%).

Экзамен

Критерии оценивания: правильность ответа - 1 балл.

Критерии оценки:

- оценка «отлично» 36-40 балла (90-100%)
- оценка «хорошо» 28-35 баллов (70-89%)
- оценка «удовлетворительно» 20-27 баллов (50-69%)
- оценка «неудовлетворительно» 0-19 баллов (0-49%)

Список литературы

8.1 Основная литература

№ п/п	Наименование	Количество экземпляров.
1	Репетитор по русскому языку. Орфография. Пунктуация. Культура речи. Учебное пособие. / В.И.Миняева; Уральский государственный горный университет, - 5-е изд., испр. и доп.- Екатеринбург: УГГУ, 2007.-239 с.	20

2	Грамматическая правильность русской речи: стилистический словарь вариантов. Л.К.Граудина, В.А.Цукович, М.П.Карпинская, 3-е изд., стереотип. – Москва: Астрель, 2004.- 355 с.	1
3	Рыбченкова Л.М., Александрова О.М., Нарушевич А.Г. и др. Русский язык (базовый уровень) 10 - 11 АО "Издательство "Просвещение" http://www.mnemozina.ru/katalog-knig/osnovnoe-obshchee-obrazovanie/russkij-yazyk/detail.php?ID ,	Электронный ресурс

8.2 Дополнительная литература

№ п/п	Наименование	Количество экземпляров
1	Баранов М.Т. и др. Русский язык. Справочные материалы. Учебное пособие, М.: «Просвещение», 2004.- 283..:	2
2	Ефимов С.Е. Основы русского языка. Свободное понимание: учебное пособие/С.Е.Ефимов.- Москва: Риор, Москва: ИНФРА-М., 2016 – 416 с.	2
3	Михайлова С.Ю. Орфография в заданиях и ответах. Орфограммы в корне слова. Н и НН в разных частях речи [Электронный ресурс] Михайлова С.Ю., Михайлова Н.Е.- Электрон. текстовые данные.- М.: Мир и Образование, 2013.- 112с.- Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/14571.html .- ЭБС «iprbooks»	Электронный ресурс
4	Михайлова С.Ю. Орфография в заданиях и ответах. Орфограммы в приставках. Орфограммы в суффиксах. Орфограммы в окончаниях. [Электронный ресурс] Михайлова С.Ю., Михайлова Н.Е.- Электрон. текстовые данные.- М.: Мир и образование, 2013.- 96 с.- Режим доступа http://iprbookshop.ru/14572.html .- ЭБС «iprbooks».	Электронный ресурс

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



Методические указания по организации самостоятельной работы и задания по дисциплине БД.02 «ЛИТЕРАТУРА» для обучающихся по специальности

20.02.01 «

»

программа подготовки специалистов среднего звена

Автор: Великжанина Н.А.

Одобрена на заседании кафедры
Иностранных языков и деловой
коммуникации (ИЯДК)

(название кафедры)

Зав.кафедрой


(подпись)

Юсупова Л.Г.

(Фамилия И.О.)

Протокол №1 от 06.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель


(подпись)

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

СОДЕРЖАНИЕ

1.Перечень тем внеаудиторной самостоятельной работы	3
2.Задания для самостоятельного выполнения по каждой теме	4
3.Подготовка к другой форме контроля	7
4.Подготовка к дифференцированному зачету	7
5.Критерии оценивания	7
6.Список литературы	10

Перечень тем внеаудиторной самостоятельной работы

Для студентов очной формы обучения

№	Тема, раздел	Объем часов на самостоятельную работу	Наименование оценочного средства
1.	Основы теории литературы	7	опрос
2.	<u>Литература 2 половины 19 века.</u>	14	Практико-ориентированное задание. Индивидуальный проект
	Подготовка к другой форме контроля	2	Другая форма контроля
3.	Литература 20 века	1	Практико-ориентированное задание Индивидуальный проект
	Подготовка к дифференцированному зачету	4	Дифференцированный зачет
	Всего:	43	

Задания для самостоятельного выполнения по каждой теме

Тема 1:

Основы теории литературы .

Роды и жанры литературы. Литературные направления. Общая характеристика русской Литературы и культуры второй половины 19 века . Культурно-историческое развитие России.

Форма проведения: опрос

Знать:

- значение новых литературоведческих терминов, связанных с тематикой данного этапа обучения;
- особенности историко-литературного процесса, отражающие особенности культуры страны;

Необходимо осветить следующие вопросы:

- что такое РОМАНТИЗМ? Примеры в русской литературе;
- назовите жанры лирики по содержанию (основные темы стихотворений);
- что такое КЛАССИЦИЗМ? Примеры в русской литературе;
- основные жанры сентиментализма;
- что такое СЕНТИМЕНТАЛИЗМ? Примеры в русской литературе;
- основные жанры классицизма;
- что такое РОМАНТИЗМ? Сравните романтизм с предшествующими направлениями;
- драматические жанры. Сравните трагедию и комедию;
- сравните жанры романа и повести.
- сравните КЛАССИЦИЗМ и СЕНТИМЕНТАЛИЗМ.

- эпические стихотворные жанры.
- эпические прозаические жанры.
- лирика как род литературы;
- драма как род литературы;
- эпос – лирика – драма в сравнении.

Тема 2:

Литература 2 половины 19 века.

Форма проведения:

практико-ориентированное задание

Знать :

- общественно-исторические процессы, отражающие особенности развития культуры страны;
- содержание и значение изученных литературных произведений;
- проблематику и особенности художественных произведений этого периода.

Примерные задания по теме:

-рассказать о жизненном и творческом пути И.С.Тургенева;

.-каково своеобразие рассказов из сборника «Записки охотника».

-роман«Отцы и дети",художественные особенности ,система образов

.-пьеса Островского «Гроза», особенности развития конфликта .Представители «темного царства» в пьесе .

-своеобразие жанра и проблематика романа «Преступление и наказание».Образ главного героя. Теория Раскольниковова.

-духовные искания Л.Н.Толстого. Отражение правды жизни в «Севастопольских рассказах». Жанровое своеобразие ,особенности композиции и проблематика романа «Война и мир». «Любимые и нелюбимые» герои Толстого

-художественные особенности коротких рассказов Чехова. Драматургия. Пьеса «Вишневый сад». –

-философская лирика Ф.И.Тютчева.

-поэзия А.А.Фета как выражение идеала и красоты.

Тема 3:

Литература 20 века.

Форма проведения: практико-ориентированное задание

Знать:

- общественно-исторические процессы, отражающие особенности развития культуры страны;

- содержание и значение изученных литературных произведений;

-проблематику и особенности художественных произведений этого периода.

Примерные задания по теме:

-каково историческое развитие России 20 века. Особенности культурно-исторического развития и литературные процессы России начала 20 века.

-А.М.Горький. Ранние романтические произведения. Правда жизни в рассказах Горького. Пьеса «На дне», особенности развития конфликта .

-новаторство в литературе начала века. Литературные течения.

-поэты серебряного века.

-особенности творчества А.А.Блока. Поэма «Двенадцать», социальные противоречия в поэме

-особенности ранней лирики поэзии В.В.Маяковского. Сатирические произведения.

-творчество С.А.Есенина .Поэтизация русской природы, русской деревни. Тема Родины.

-тема судьбы в поэзии М. Цветаевой.

-особенности лирики А.А.Ахматовой. Поэма «Реквием».

-М.Булгаков «Мастер и Маргарита» ,своеобразие романа

Темы индивидуальных проектов:

1.Судьба русского писателя 20 века

Тяжелая судьба выпала на долю русских писателей 20 века: революция, гражданская война, годы утверждения Советской власти, период сталинского тоталитаризма. Отечественная война .. Соотнесите фамилии писателей и факты их биографии:

1. Н. Гумилев, О. Мандельштам, И. Бабель

2. М. Булгаков, А. Платонов, М. Цветаева, А. Ахматова, М. Зощенко

3. И. Бунин, Л. Андреев, К Бальмонт, А. Куприн, И. Бродский, И. Северянин
а) расстреляны

б) подверглись «нравственной экзекуции»

в) эмигрировали из России

Конкретная тема на выбор

2. «Деревенская проза». Авторы на выбор – В.Распутин, А.Астафьев, В. Шукшин

3. Писатель и книга: судьбы автора и героев. На выбор:

М.А. Булгаков «Собачье сердце»

М. Шолохов «Тихий Дон»,

А. Ахматова «Реквием»

Б. Пастернак «Доктор Живаго»

А.И. Солженицын «Один день Ивана Денисовича»

В.Г. Распутин «Прощание с Матерой»

А. Вампилов «Старший сын»

Порядок выполнения самостоятельной работы:

1. Выберите тему.

2. Осуществите поиск информации с использованием интернет-ресурсов, библиотечных ресурсов, краеведческих материалов, словарей.

3. Обработайте ее.
4. Подготовьте грамотный, логически законченный рассказ.
5. Подберите иллюстрационный материал к проектам. При подборе иллюстраций используйте метод виртуальной экскурсии.
6. Прорепетируйте свое выступление.

Структура индивидуального проекта.

1. Вступление: должно содержать название, сообщение основной идеи, современную оценку предмета изложения, краткое перечисление рассматриваемых вопросов, живую интересную форму изложения, акцентирование внимания на важных моментах, оригинальность подхода.

2. Основная часть, в которой выступающий должен глубоко раскрыть суть затронутой темы, обычно строится по принципу отчета. Задача основной части – представить достаточно данных для того, чтобы слушатели заинтересовались темой и захотели ознакомиться с материалами.

3. Заключение – ясное, четкое обобщение и краткие выводы, которых всегда ждут слушатели.

4. Список литературы.

Подготовка к другой форме контроля

Другая форма контроля включает в себя:

- выполнение заданий на точное понимание представленных вопросов (количество вопросов в работе – 2);
- тест по материалам пройденных тем (количество заданий – 10).

Для выполнения предложенных заданий необходимо внимательно прочитать текст и понять его содержание. Ответы на поставленные вопросы должны быть оформлены в письменном виде, точными, соответствовать содержанию прочитанного текста. Любые ошибки могут служить поводом для снижения оценки. Рекомендуемое время, отводимое для чтения текста и выполнения письменных заданий к нему – 60 минут.

При выполнении предложенных тестовых заданий, следует внимательно прочитать каждый из поставленных вопросов и предлагаемые варианты ответа. В качестве ответа надлежит выбрать один индекс, соответствующий правильному ответу. Тестовые задания составлены таким образом, что в каждом из них правильным является лишь один из предложенных вариантов ответа. Рекомендуемое время на выполнение тестовых заданий – 15 минут.

Подготовка к дифференцированному зачету

Дифференцированный зачет включает в себя:

1. Письменное выполнение заданий на точное понимание содержания прочитанного текста (количество вопросов в работе – 2);
2. литературный тест (количество заданий –10).

Ответы на письменные задания должны быть точными, соответствующими содержанию текста, грамматически, лексически и синтаксически правильно оформленными. Ответ, представляющий бессвязный набор слов рассматривается как неверный. Наличие в ответах любой грубой ошибки является основанием для снижения оценки. Оценка за письменный зачет может быть снижена за небрежное оформление работы (недопустимые сокращения, зачеркивания, неразборчивый почерк). Рекомендуемое время, отводимое для чтения текста и выполнения письменных заданий к нему – 60 минут.

Прежде чем приступить к выполнению тестовых заданий обучающийся должен внимательно ознакомиться со всеми предложенными вопросами. Далее, в соответствии с инструкцией к тестовым заданиям, студент должен ответить на поставленные вопросы: выбрать один или несколько ответов из предложенного списка, установить соответствие элементов двух списков, расположить элементы списка в определенной последовательности, самостоятельно сформулировать ответ и т.д. Рекомендуемое время на выполнение тестовых заданий – 15 минут.

Критерии оценивания

Опрос

Критерии оценивания:

- правильность ответа на вопросы,
- всесторонность и глубина ответа (полнота),
- лексически верное оформление ответа,
- грамматически верное оформление ответа
- логически верное оформление ответа. Каждый показатель – 1 балл.

Критерии оценки:

- оценка «отлично» 5 баллов (90-100%);
- оценка «хорошо» 4 балла (70-89%);
- оценка «удовлетворительно» 3 балла (50-69%);
- оценка «неудовлетворительно» 0-2 балла (0-49%).

Практико-ориентированные задания

Критерии оценивания:

- логичность изложения материала (1-2 балла),
- решение коммуникативной задачи (1 балл),
- соответствие словарного запаса поставленной коммуникативной задаче (1 балл),
- использование разнообразных грамматических конструкций в соответствии с поставленной задачей (1 балл).

Критерии оценки:

- 4-5 баллов (90-100%) - оценка «отлично»
- 3 балла (70-89%) - оценка «хорошо»
- 2 балла (50-69%) - оценка «удовлетворительно»

0-1 балл (0-49%) - оценка «неудовлетворительно»

Индивидуальный проект

Критерии оценивания:

текст работы, мультимедийная презентация, выступление на защите проекта.

Текст работы

Содержание и соответствие теме

Текст работы соответствует заявленной теме; тема раскрыта полностью с привлечением интересных фактов по теме – 3 балла

Текст работы соответствует заявленной теме; тема раскрыта не до конца (недостаточное количество интересных фактов, в основном уже известная информация) – 2 балла

Текст работы соответствует заявленной теме; тема раскрыта слабо (мало информации, неинтересно) – 1 балл

Текст работы не соответствует заявленной теме (при 0 за этот критерий ставится 0 за всю работу)

Структура работы

Текст работы выстроен логично, присутствует вступление и заключение, список литературы – 2 балла

Текст работы в целом выстроен логично, но отсутствует вступление / заключение и / или список литературы – 1 балл

Текст работы выстроен нелогично, отсутствует вступление и заключение, список литературы – 0 баллов

Презентация

Содержание презентации

Соблюден требуемый объем презентации; используется разнообразный наглядный материал (фото, картинки, карты, таблицы), на слайдах отсутствует избыточная информация - 2 балла

Соблюден требуемый объем презентации, но недостаточно используется наглядный материал или несколько слайдов содержат избыточную информацию -1 балл

Требуемый объем презентации не соблюден или мало наглядного материала и практически все слайды перегружены информацией - 0 баллов

Визуальное оформление

Презентация красиво оформлена, хорошо подобран цвет фона и шрифта, размер используемого шрифта удобен для восприятия- 2 балла

Презентация в целом хорошо оформлена, но имеются некоторые недостатки в подборе цвета фона и шрифта и / или размер шрифта на некоторых слайдах труден для восприятия - 1 балл

Презентация скучно оформлена, плохо подобран цвет фона и шрифта и / или используемый на слайдах шрифт неудобен для восприятия – 0 баллов

Лексико-грамматическое оформление, орфография и пунктуация

В презентации допущено не более двух грамматических / лексических и 3 орфографических / пунктуационных ошибок - 2 балла

В презентации допущено не более четырех грамматических / лексических и 4 орфографических / пунктуационных ошибок - 1 балл

В презентации допущены многочисленные грамматические / лексические и орфографические / пунктуационные ошибки – 0 баллов

Выступление

Представление работы

Выступающий уложился в отведенное для представления проектной работы время; текст работы рассказывался с опорой на печатный текст - 2 балла

Выступающий уложился в отведенное для представления проектной работы время, однако текст работы по большей части читался с листа, чем рассказывался - 1 балл

Выступающий не уложился в отведенное для представления проектной работы время или текст работы полностью читался с листа – 0 баллов

Лексико-грамматическое оформление речи

В речи использована разнообразная лексика, понятная аудитории, допущено не более 2-х языковых ошибок, не затрудняющих понимание- 3 балла

В речи использована разнообразная лексика, в целом понятная аудитории, допущено не более 4-х негрубых языковых ошибок-2 балла

В речи использована разнообразная лексика, однако присутствует несколько слов, незнакомых для аудитории, которые затрудняют понимание сказанного, допущено не более 6-ти негрубых языковых ошибок или 2-3 грубых ошибок – 1 балл

Допущены многочисленные языковые ошибки, которые затрудняют понимание сказанного – 0 баллов

Фонетическое оформление речи

Речь понятна: практически все звуки в потоке речи произносятся правильно - 2 балла

В целом, речь понятна, но присутствуют фонетические ошибки (не более 5) – 1 балл

Речь почти не воспринимается на слух из-за неправильного произношения многих звуков и многочисленных фонематических ошибок – 0 баллов

Ответы на вопросы

Выступающий четко и грамотно ответил на все заданные аудиторией вопросы - 2 балла

Выступающий в целом справился с ответами на вопросы аудитории – 1 балл

Выступающему не удалось ответить на большинство вопросов аудитории – 0 баллов

Всего –20 баллов

Критерии оценки:

Оценка «отлично» - индивидуальный проект полностью соответствует предъявляемым требованиям – 18-20 баллов(90-100%).

Оценка «хорошо» - индивидуальный проект в основном соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 14-17 баллов(70-89%).

Оценка «удовлетворительно» - проект частично соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 10-13 баллов(50-69%).

Оценка «неудовлетворительно» - проект не соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 0-9 баллов(0-49%).

Другая форма контроля

Критерии оценивания:

Правильность ответа – 1 балл.

Количество баллов за другую форму контроля складывается из суммы баллов за каждое задание (2 задания для дифференцированного зачета и 10 тестовых вопросов)

Критерии оценки:

оценка «отлично», если дано 10 – 12 правильных ответа (10-12 баллов, 90-100%);

оценка «хорошо», если дано 6 – 9 верных ответов (6 – 9 баллов, 70-89%);
 оценка «удовлетворительно», если дано 1 – 5 верных ответов (1 – 5 баллов, 50-69%);
 оценка «неудовлетворительно» выставляется обучающемуся, если дано 0-1 правильных ответов (0 – 1 балл, 0 – 49%).

Дифференцированный зачет

Критерии оценивания: правильность ответа - 1 балл.

Критерии оценки:

оценка «отлично» 10-12 баллов (90-100%)

оценка «хорошо» 6-9 баллов (70-89%)

оценка «удовлетворительно» 1-5 баллов (50-69%)

оценка «неудовлетворительно» 0-1 балл (0-49%)

Список литературы Основная литература

п/п	Наименование	Количество экземпляров.
	Русская литература XIX века. Учебное пособие для учащихся 10-11 класса общеобразовательных учреждений. В 2 ч. Под ред. Ф.Ф. Кузнецова – М.: Просвещение, 1996.	20
	Все произведения школьной программы в кратком изложении / Авт.-сост. Б.А. Гиленсон-М.: Олимп; ООО «Издательство АСТ-ЛТД», 2001-624 с.	1
	Азарова Н.И. Л.Н. Толстой в жизни и творчестве: учебное пособие для школ, гимназий, лицеев и колледжей/ Азарова Н.И.- Электрон. текстовые данные.- М.: Русское слово, 2014-160 с.- Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/40311.html ,- ЭБС «iprbooks».	Электронный ресурс

Дополнительная литература

п/п	Наименование	Количество экземпляров
	От Горького до Солженицына: пособие по литературе для поступающих в вузы / Л.Я. Штейнберг, И.В. Кондаков. Москва: Высшая школа, 1994 – 286 с...:	2
	Все произведения школьной программы в кратком изложении. / Авт.-сост. Б.А. Гиленсон-М.: Олимп; ООО «Издательство АСТ-ЛТД», 2001-624 с. пособие/	2
	Электрон. текстовые данные.- М.: Мир и Образование, 2013.- 112с.- Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/14571.html .- ЭБС «iprbooks»	Электронный ресурс
	Торкунова Т.В., Алиева Н., Бабина О.Б., Черненко О.Б. Готовимся к экзамену по литературе: учебное пособие. Лекции, вопросы и задания. М.: Айрис-пресс, 2003.	Электронный ресурс

**9 ПЕРЕЧЕНЬ РЕСУРСОВ ИНФОРМАЦИОННО -
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОЙ СЕТИ «ИНТЕРНЕТ», НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ
ОСВОЕНИЯ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ**

1. Основы литературоведения. Анализ художественного произведения [Электронный ресурс]/Эсалнек А. Я.-М.: ФЛИНТА, 2017
[.http://www.studentlibrary.ru/bookISBN9785893494075](http://www.studentlibrary.ru/bookISBN9785893494075)

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебно-методическому
комплексу

С.А.Упоров

**Методические указания для практических занятий
по дисциплине БД.03 «ИНОСТРАННЫЙ ЯЗЫК»
для обучающихся по специальности**

20.02.01 Экологическая безопасность природных комплексов

Направленность: Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

на базе основного общего образования

год набора: 2022

Одобрена на заседании кафедры

иностраннных языков и деловой
коммуникации (ИЯДК)

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Юсупова Л.Г.

(Фамилия И.О.)

Протокол №1 от 06.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией

Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л.А.

(Фамилия И.О.)

Протокол №1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

СОДЕРЖАНИЕ

Пояснительная записка	3
Перечень тем практических занятий	4
Содержание практических занятий	4
Экзамен	6
Критерии оценивания	6
Список рекомендованной литературы	7
Перечень интернет- ресурсов	8

Пояснительная записка

Методические указания для практических занятий разработаны на основании рабочей программы учебной дисциплины БД.03 «Иностранный язык» для обучающихся по специальности 20.02.01 «Экологическая безопасность природных комплексов». Учебная дисциплина «Иностранный язык» относится к предметной области «Иностранный язык» (базовый уровень) и общеобразовательному циклу программы подготовки специалистов среднего звена. Практические занятия проводятся в объеме 80 часов согласно учебной программе. Методические указания по выполнению практических заданий предназначены для организации работы на практических занятиях по учебной дисциплине «Иностранный язык».

Перечень тем практических занятий

№	Тема, раздел	Кол-во часов практич. занятий	Наименование оценочного средства
1.	<u>Часть А: Бытовая сфера общения:</u> Приветствие, прощание, знакомство. Я и моя семья. <u>Часть Б: Грамматика:</u> Имя существительное. Образование множественного числа. Артикли. Глагол «быть»	6	опрос
2.	<u>Часть А: Бытовая сфера общения:</u> Распорядок дня. Мой рабочий день. Мой свободный день. Мой досуг, хобби. <u>Часть Б: Грамматика:</u> Личные, притяжательные, указательные местоимения.	6	Практико-ориентированное задание
3.	<u>Часть А: Бытовая сфера общения:</u> Мой дом/квартира, жилищные условия. <u>Часть Б: Грамматика:</u> Оборот “there+to be” (англ), “il y a” (фр.), “es gibt” (нем)	34	Практико-ориентированное задание
4.	<u>Часть А: Социально-культурная сфера:</u> Тема 4. Спорт. Здоровый образ жизни. Олимпийские игры. <u>Часть Б: Грамматика:</u> Глагол «иметь». Количественные, порядковые числительные. Время. Дни недели, месяцы.	34	Индивидуальный проект
	<i>Всего:</i>	<i>80</i>	

Содержание практических занятий

Тема 1:

Часть А: Бытовая сфера общения:

Приветствие, прощание, знакомство. Я и моя семья.

Часть Б: Грамматика:

Имя существительное. Образование множественного числа. Артикли. Глагол «быть»

Форма проведения занятия – **опрос**.

Основные вопросы:

1. Фразы, используемые при приветствии, прощании, знакомстве и т.д.
2. Лексика по теме «Семья».
3. Образование множественного числа существительных.
4. Исчисляемые и неисчисляемые существительные.
5. Употребление артиклей.

Тема 2:

Часть А: Бытовая сфера общения:

Распорядок дня. Мой рабочий день. Мой свободный день. Мой досуг, хобби.

Часть Б: Грамматика:

Личные, притяжательные, указательные

Форма проведения: практико-ориентированное задание

Основные задания:

1. Выполните перевод предложений.
2. Прочитайте небольшие тексты и догадайтесь, о каких видах хобби в них говорится.
3. Составьте собственный диалог по образцу.

4. Переведите слова и словосочетания. Составьте свой рассказ об учебном дне, используя данные словосочетания.
5. Ответьте на вопросы, используя пройденную лексику.

Тема 3:

Часть А: Бытовая сфера общения:

Мой дом/квартира, жилищные условия.

Часть Б: Грамматика:

Оборот “there+to be” (англ), “il y a” (фр.), “es gibt” (нем)

Форма проведения: практико-ориентированное задание

Основные задания:

1. Составьте диалог согласно образцу.
2. Опишите свою квартиру / дом, используя пройденную лексику:
3. Найдите на сайте Wikipedia информацию о системе «умный дом». Опишите данную систему на иностранном языке.
4. Расставьте абзацы в правильной последовательности, чтобы получился рассказ.
5. Составьте предложения, расположив слова в нужном порядке.

Тема 4:

Часть А: Социально-культурная сфера:

Спорт. Здоровый образ жизни. Олимпийские игры.

Часть Б: Грамматика:

Глагол «иметь». Количественные, порядковые числительные. Время. Дни недели, месяцы.

Форма проведения: индивидуальный проект (на иностранном языке).

Темы индивидуальных проектов:

1. Здоровый образ жизни.
2. Летние виды спорта.
3. Зимние виды спорта.
4. Экстремальные виды спорта.
5. Знаменитые российские и зарубежные спортсмены.
6. Спорт в России.
7. Спорт в Великобритании.
8. Спорт в США.
9. История хоккея на льду.
10. История футбола.
11. Художественная и спортивная гимнастика.
12. Фигурное катание.
13. История Олимпийских игр.
14. Параолимпийские игры.
15. Волонтеры – это лицо Олимпийских и параолимпийских игр.
16. Киберспорт.
17. Боевые искусства.
18. Проблемы допинга в спорте.
19. Мировые спортивные компании.
20. Необычные виды спорта.

Порядок выполнения самостоятельной работы:

1. Выберите тему.

2. Осуществите поиск информации с использованием интернет-ресурсов, библиотечных ресурсов, краеведческих материалов, словарей.
3. Обработайте ее.
4. Воспроизведите на английском языке.
5. Подготовьте грамотный, логически законченный рассказ.
6. Подберите иллюстрационный материал к проектам. При подборе иллюстраций используйте метод виртуальной экскурсии.
7. Прорепетируйте свое выступление.

Структура индивидуального проекта.

1. Вступление: должно содержать название, сообщение основной идеи, современную оценку предмета изложения, краткое перечисление рассматриваемых вопросов, живую интересную форму изложения, акцентирование внимания на важных моментах, оригинальность подхода.
2. Основная часть, в которой выступающий должен глубоко раскрыть суть затронутой темы, обычно строится по принципу отчета. Задача основной части – представить достаточно данных для того, чтобы слушатели заинтересовались темой и захотели ознакомиться с материалами.
3. Заключение – ясное, четкое обобщение и краткие выводы, которых всегда ждут слушатели.
4. Список литературы.

Критерии оценивания

Система оценивания по оценочным средствам текущего контроля

Оценочное средство	Балловая стоимость
Опрос	0-10 баллов
Практико-ориентированное задание (2 шт.)	0-10 баллов
Другая форма контроля (самостоятельная работа)	0-10 баллов
Индивидуальный проект	0-20 баллов
Итого	60 баллов

Опрос оценивается простым суммированием баллов:

Критерии оценки ответа на вопрос	Количество баллов
правильность ответа	0-4
всесторонность и глубина ответа (полнота)	0-3
лексически верное оформление ответа	0-1
грамматически верное оформление ответа	0-1
владение профессиональной лексикой	0-1
Итого	0-10

Практико-ориентированные задания оцениваются следующим образом:

Критерии оценки практико-ориентированных заданий	Количество баллов
Логичность изложения материала	0-4
Решение коммуникативной задачи	0-2
Соответствие словарного запаса поставленной коммуникативной задаче	0-2
Использование верных грамматических конструкций	0-2
Итого	0-10

Критерии оценки *индивидуального проекта*:

Критерии оценки индивидуального проекта	Количество баллов
Соответствие выбранной теме	0-1
Структура	0-2
Наличие цифровой презентации	0-1
Визуальное оформление презентации	0-1
Лексико-грамматическое оформление	0-2
Защита проекта перед группой	0-2
Ответы на вопросы	0-1
Итого	0-10

Список литературы

Основная литература

Английский язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Агабекян, И. П. Английский язык для ссузов: учебное пособие / И. П. Агабекян. - Москва : Проспект, 2019. - 280 с. .	362
2	Английский язык. 10 класс = Spotlight. 10: учебник для общеобразовательных организаций : базовый уровень / О. В. Афанасьева [и др.]. - 8-е изд. - Москва : Просвещение : Express Publishing, 2019. - 248 с. :	30
3	Английский язык. 11 класс = Spotlight. 11: учебник для общеобразовательных организаций : базовый уровень / О. В. Афанасьева [и др.]. - 8-е изд. - Москва : Просвещение : Express Publishing, 2019. - 256 с.	20
4	Голицынский Ю.Б. Грамматика: сборник упражнений / Ю. Б. Голицынский. - Изд. 8-е, испр. - Санкт-Петербург : КАРО, 2017. - 576 с.	5

Немецкий язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Радченко О. А. Немецкий язык. 10 класс = Deutsch. 10: учебник для общеобразовательных организаций : базовый и углублённый уровни / О. А. Радченко, М. А. Лытаева, О. В. Гутброд. - Москва : Просвещение, 2019. - 255 с.	2
2	Радченко О. А. Немецкий язык. 11 класс = Deutsch. 11: учебник для общеобразовательных организаций : базовый и углубленный уровни / О. А. Радченко, М. А. Лытаева, О. В. Гутброд. - Москва : Просвещение, 2019. - 256 с.	2
3	Миляева Н. Н. Немецкий язык : учебник и практикум для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования / Н. Н. Миляева, Н. В. Кукина. - Москва : Юрайт, 2019. - 353 с.	13

Французский язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Французский язык. 6-7-й годы обучения. Базовый уровень. 10-11 классы: учебник / В. Н. Шацких [и др.]. - 4-е изд., стер. - Москва : Дрофа, 2018. - 320 с.	4

2	Бартенева И. Ю. Французский язык: учебное пособие для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования / И. Ю. Бартенева, О. В. Желткова, М. С. Левина. - Москва: Юрайт, 2019. - 332 с.	13
---	--	----

Дополнительная литература
Английский язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Дудорова, Э.С. Практический курс разговорного английского языка = A Practical Course of Conversational English : учебное пособие / Э. С. Дудорова. - Санкт-Петербург : "Союз", 2005. - 344 с.	442
2	Агабекян, И.П. Английский язык для бакалавров = A Course of English for Bachelor's Degree Students. Intermediate level : учебное пособие для студентов вузов / И. П. Агабекян. - 4-е изд., стер. - Ростов-на-Дону : Феникс, 2015. - 383 с	195

Немецкий язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Листвин Д. А. Вся грамматика немецкого языка для школы в упражнениях и правилах. Грамматика немецкого языка в упражнениях с правилами: сборник упражнений / Д. А. Листвин. - Москва : АСТ : Lingua, 2019.	13
2	Носков, С. А. DEUTSCH. Новый самоучитель немецкого языка : учебник / С. А. Носков. - Москва : АСТ ; Минск : Харвест, 2010. - 400 с	90

Французский язык

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Котерева, Н. Н. Практический курс французского языка : учебно-практическое пособие / Н. Н. Котерева. - Москва : Университетская книга, 2013. - 304 р. - Библиогр.: с. 302-303.	2
2	Попова И.Н. Французский язык/ Manuel de francais : учебник для 1 курса ВУЗов и факультетов иностранных языков / И. Н. Попова, Ж. А. Казакова, Г. М. Ковальчук. - Изд. 21-е, испр. - Москва : Нестор Академик, 2018. - 576 с.	13

Перечень интернет- ресурсов

ЭБС «Издательство Лань» <http://e.lanbook.com>
 Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <http://elibrary.ru>

Английский язык

1. Грамматика английского языка. Английская грамматика. www.native-english.ru/grammar
2. Английский язык.ru – Пособия по английскому языку. <http://english.language.ru/posob/index.html>
3. Статьи, справочники по лингвистике, переводу, изучению языков. Грамматика, топики (темы), тесты по английскому. www.linguistic.ru
4. Мультимедийная энциклопедия www.britannika.com
3. Онлайн-словарь www.lingvo.ru
4. Онлайн-словарь www.multitrans.ru
5. Онлайн курсы www.study.ru, www.edufind.com

Немецкий язык

1. Электронная энциклопедия <http://www.brockhaus.de>
2. Электронная энциклопедия <http://de.wikipedia.org/wiki>
3. Немецкий журнал <http://www.focus.de>
4. Интерактивная грамматика немецкого языка <http://www.grammade.ru>
5. Электронный словарь <http://www.langenscheidt.de>
6. Онлайн курсы, тесты <http://www.test.de>, <http://www.oeko-test.de>

Французский язык

1. Обучающий портал www.le-francais.ru
2. Обучающий портал <http://www.studyFrench.ru>
3. les-verbess.com — спряжение французских глаголов.
4. www.multitran.ru (онлайн-словарь).

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методическому
комплексу С.А. Упоров

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ

БД.04 ИСТОРИЯ

Специальность

**20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Направленность

Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

на базе основного общего образования

Одобрена на заседании кафедры
Управление персоналом

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Абрамов С.М.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 07.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

Автор: Железникова А.В.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.....	6
ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ ДИСЦИПЛИНЫ.....	10
САМООРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ С ЛИТЕРАТУРОЙ.....	12
ПОДГОТОВКА К ДОКЛАДУ.....	16
ПОДГОТОВКА К ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННЫМ ЗАДАНИЯМ.....	20
ПОДГОТОВКА К ТЕСТИРОВАНИЮ.....	24
ПОДГОТОВКА ЭССЕ.....	25
ПОДГОТОВКА К ОПРОСУ.....	28
ПОДГОТОВКА К ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ.....	30

ВВЕДЕНИЕ

Самостоятельная работа – это часть учебного процесса, метод обучения, прием учебно-познавательной деятельности, комплексная целевая стандартизованная учебная деятельность с запланированными видом, типом, формами контроля.

Самостоятельная работа представляет собой плановую деятельность обучающихся по поручению и под методическим руководством преподавателя.

Целью самостоятельной работы студентов является закрепление тех знаний, которые они получили на аудиторных занятиях, а также способствование развитию у студентов творческих навыков, инициативы, умению организовать свое время.

Самостоятельная работа реализует следующие задачи:

- предполагает освоение курса дисциплины;
- помогает освоению навыков учебной и научной работы;
- способствует осознанию ответственности процесса познания;
- способствует углублению и пополнению знаний студентов, освоению ими навыков и умений;
- формирует интерес к познавательным действиям, освоению методов и приемов познавательного процесса,
- создает условия для творческой и научной деятельности обучающихся;
- способствует развитию у студентов таких личных качеств, как целеустремленность, заинтересованность, исследование нового.

Самостоятельная работа обучающегося выполняет следующие функции:

- развивающую (повышение культуры умственного труда, приобщение к творческим видам деятельности, обогащение интеллектуальных способностей студентов);
- информационно-обучающую (учебная деятельность студентов на аудиторных занятиях, неподкрепленная самостоятельной работой, становится мало результативной);
- ориентирующую и стимулирующую (процессу обучения придается ускорение и мотивация);
- воспитательную (формируются и развиваются профессиональные качества бакалавра и гражданина);
- исследовательскую (новый уровень профессионально-творческого мышления).

Организация самостоятельной работы студентов должна опираться на определенные требования, а, именно:

- сложность осваиваемых знаний должна соответствовать уровню развития студентов;
- стандартизация заданий в соответствии с логической системой курса дисциплины;
- объем задания должен соответствовать уровню студента;
- задания должны быть адаптированными к уровню студентов.

Содержание самостоятельной работы студентов представляет собой, с одной стороны, совокупность теоретических и практических учебных заданий, которые должен выполнить студент в процессе обучения, объект его деятельности; с другой стороны – это способ деятельности студента по выполнению соответствующего теоретического или практического учебного задания.

Свое внешнее выражение содержание самостоятельной работы студентов находит во всех организационных формах аудиторной и внеаудиторной деятельности, в ходе самостоятельного выполнения различных заданий.

Функциональное предназначение самостоятельной работы студентов в процессе практических занятий по овладению специальными знаниями заключается в самостоятельном прочтении, просмотре, прослушивании, наблюдении, конспектировании, осмыслении, запоминании и воспроизведении определенной информации. Цель и планирование самостоятельной работы студента определяет преподаватель. Вся информация осуществляется на основе ее воспроизведения.

Так как самостоятельная работа тесно связана с учебным процессом, ее необходимо рассматривать в двух аспектах:

1. аудиторная самостоятельная работа – практические занятия;
2. внеаудиторная самостоятельная работа – подготовка к практическим занятиям, подготовка к устному опросу, участию в дискуссиях, решению практико-ориентированных задач и др.

Основные формы организации самостоятельной работы студентов определяются следующими параметрами:

- содержание учебной дисциплины;
- уровень образования и степень подготовленности студентов;
- необходимость упорядочения нагрузки студентов при самостоятельной работе.

Таким образом, самостоятельная работа студентов является важнейшей составной частью процесса обучения.

Методические указания по организации самостоятельной работы и задания для обучающихся, обращая внимание студента на главное, существенное в изучаемой дисциплине, помогают выработать умение анализировать явления и факты, связывать теоретические положения с практикой, а также облегчают подготовку к сдаче *зачета*.

Настоящие методические указания позволят студентам самостоятельно овладеть фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности по профилю подготовки, опытом творческой и

исследовательской деятельности, и направлены на формирование компетенций, предусмотренных учебным планом поданному профилю.

Видами самостоятельной работы обучающихся являются:

- повторение материала лекций;
- самостоятельное изучение тем курса (в т. ч. рассмотрение основных категорий дисциплины, работа с литературой);
- подготовка к практическим (семинарским) занятиям (в т. ч. подготовка доклада, подготовка к выполнению практико-ориентированного задания);
- подготовка к тестированию;
- подготовка эссе;
- подготовка к зачету.

В методических указаниях представлены материалы для самостоятельной работы и рекомендации по организации отдельных её видов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

Тема 1. Объект, предмет, основные понятия и методы исследования истории

1. История как наука. Сущность, формы, функции исторического знания.
2. Методы и источники изучения истории. Понятие и классификация исторического источника.
3. Концепции исторического процесса.
4. История России - неотъемлемая часть всемирной истории.
5. Историография отечественной истории.

Тема 2. Россия и мир в начале XX века.

1. Каковы были причины, характер, движущие силы, основные этапы и итоги революции 1905-1907 гг.
2. В чем состояла необходимость проведения реформ в России?
3. Расскажите о Февральской буржуазно-демократической революции и Октябрьской революции.
4. Основные мероприятия советской власти.
5. Гражданская война: основные этапы, последствия. Причины побед большевиков.
6. Экономическая и социальная политика в Советской России

Тема 3. Советское государство и мир в 20-30 е годы

1. Чем был вызван экономический и политический кризис в стране в конце 1920 г.
2. Что такое новая экономическая политика?
3. Формирование однопартийной системы и идеологического единообразия в стране.
4. Раскройте сущность индустриализации и коллективизации.
5. Каковы механизмы и роль культурной революции.
6. Формирование культа личности И.В. Сталина

Тема 4. СССР в годы Второй мировой войны

1. В чем состояли причины Второй мировой войны? Великой Отечественной войны?
2. Дайте характеристику основным периодам войны.
3. Расскажите о жизни в тылу.
4. Какова роль партизанского движения и движения Сопротивления.
5. В чем состояли итоги и уроки войны.
6. Роль советского народа в разгроме фашизма.

Тема 6. Основные тенденции развития СССР и мира в 60-80 е годы.

1. Чем характеризовалось политическое развитие страны в 1965-1984 гг.
2. Каковы его итоги?
3. В каком состоянии находилась советская экономика к середине 1960-х гг. В чем причины такого положения?
4. Каковы были основные направления предпринятого властью в 1965 году реформирование промышленности и сельского хозяйства.
5. Каковы результаты социально-экономического развития страны.
6. Расскажите о достижениях в культурной жизни этого периода.

Тема 8. Россия и мир на рубеже веков. Современная Россия. Перспективы развития.

1. Геополитические последствия распада СССР.
2. Как происходил процесс формирования суверенитета Российской Федерации.
3. Складывание новой государственности. Конституция 1993 г.
4. Социально-экономические преобразования. Рыночная модернизация страны.
5. Внешнеполитическая деятельность в условиях новой геополитической ситуации.
6. Охарактеризуйте положение России на рубеже XX– XXI.

ОСНОВНЫЕ КАТЕГОРИИ ДИСЦИПЛИНЫ

Исторический факт
Исторический источник
Интерпретация
Этнос
Менталитет
Государство
Цивилизация
Формация
Классы
Прогресс
Регресс
Общественно-экономическая формация
Геополитика
Монополия
Промышленный подъем
Депрессия
Модернизация
Революция
Манифест
Конституционная монархия
Политическая партия
Государственная Дума
Прогрессивный блок
Революционные партии
Антанта
Тройственный союз
Аграрная реформа
Отруб, хутор
Советы
Большевики, меньшевики
Временное правительство
Республика
Двоевластие
Учредительное собрание
Первая Мировая война

Совет народных комиссаров
Красная Армия
Белое движение
Гражданская война
Сепаратный мирный договор
Иностранная интервенция

Мировая революция
Декреты
Военный коммунизм
Продразверстка
Авторитаризм
Тоталитаризм
Коминтерн
Новая экономическая политика
Продналог
Индустриализация
Коллективизация
Культурная революция
«Мюнхенский сговор»
Лига Наций
Коллективная безопасность
Вторая Мировая война
Пакт о ненападении
Государственный Комитет обороны, Ставка Верховного
главнокомандования
Эвакуация
Антигитлеровская коалиция
Второй фронт
Коренной перелом
Партизанское движение, подпольное движение
Сопrotивление
Фашизм, японский милитаризм
Ленд-лиз
Капитуляция
ООН
НАТО, ОВД
Репрессии
Либерализация политического режима
Десталинизация
Денежная реформа
Мировая социалистическая система
«Оттепель»
ГУЛАГ
Реабилитация
«Холодная война»
Совхоз
Целина
Мелиорация
Спутник
Освоение космоса
Паритет

Правозащитное движение
Диссиденты
Развитой социализм
Герантократия
Разрядка
«Теневая экономика»
Концепция развитого социализма
Разрядка международной напряженности
Стабильность кадров
Реформа хозяйственного механизма
Экстенсивный путь развития
Страны социалистической ориентации
Перестройка
Гласность
«Новое политическое мышление»
Плюрализм
СНГ
Приватизация
Прибыль и рентабельность
Госприемка
«Шоковая терапия»
Ваучер
Распад СССР
Многопартийность
Возрождение парламентаризма
Рыночная экономика
Борьба с экстремизмом и терроризмом
Дефолт
Стабилизация
Финансовый кризис
Содружество Независимых государств
Правовое государство
Гражданское общество
Рыночная экономика
Дефолт
Вертикаль власти
Олигархи
Глобализация
Совет Федерация
Государственная Дума
Совет Европы
ВТО

САМООРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ С ЛИТЕРАТУРОЙ

Самостоятельное изучение тем курса осуществляется на основе списка рекомендуемой литературы к дисциплине. При работе с книгой необходимо научиться правильно ее читать, вести записи. Самостоятельная работа с учебными и научными изданиями профессиональной и общекультурной тематики – это важнейшее условие формирования научного способа познания.

Основные приемы работы с литературой можно свести к следующим:

- составить перечень книг, с которыми следует познакомиться;
- перечень должен быть систематизированным;
- обязательно выписывать все выходные данные по каждой книге (при написании курсовых и выпускных квалификационных работ это позволит экономить время);
- определить, какие книги (или какие главы книг) следует прочитать более внимательно, а какие – просто просмотреть;
- при составлении перечней литературы следует посоветоваться с преподавателями, которые помогут сориентироваться, на что стоит обратить большее внимание, а на что вообще не стоит тратить время;
- все прочитанные монографии, учебники и научные статьи следует конспектировать, но это не означает, что надо конспектировать «все подряд»: можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц);
- если книга – собственная, то допускается делать на полях книги краткие пометки или же в конце книги, на пустых страницах просто сделать свой «предметный указатель», где отмечаются наиболее интересные мысли и обязательно указываются страницы в тексте автора;
- следует выработать способность «воспринимать» сложные тексты; для этого лучший прием – научиться «читать медленно», когда понятно каждое прочитанное слово (а если слово незнакомое, то либо с помощью словаря, либо с помощью преподавателя обязательно его узнать). Таким образом, чтение текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации.

От того, насколько осознанна читающим собственная внутренняя установка при обращении к печатному слову (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия. Грамотная работа с книгой, особенно если речь идет о научной литературе, предполагает соблюдение ряда правил, для овладения которыми необходимо настойчиво учиться. Это серьезный, кропотливый труд. Прежде всего, при такой работе невозможен формальный, поверхностный подход. Не механическое заучивание, не простое накопление цитат, выдержек, а сознательное усвоение прочитанного, осмысление его, стремление дойти до сути – вот главное правило. Другое правило –

соблюдение при работе над книгой определенной последовательности. Вначале следует ознакомиться с оглавлением, содержанием предисловия или введения. Это дает общую ориентировку, представление о структуре и вопросах, которые рассматриваются в книге.

Следующий этап – чтение. Первый раз целесообразно прочесть книгу с начала до конца, чтобы получить о ней цельное представление. При повторном чтении происходит постепенное глубокое осмысление каждой главы, критического материала и позитивного изложения; выделение основных идей, системы аргументов, наиболее ярких примеров и т.д. Непременным правилом чтения должно быть выяснение незнакомых слов, терминов, выражений, неизвестных имен, названий. Студентам с этой целью рекомендуется заводить специальные тетради или блокноты. Важная роль в связи с этим принадлежит библиографической подготовке студентов. Она включает в себя умение активно, быстро пользоваться научным аппаратом книги, справочными изданиями, каталогами, умение вести поиск необходимой информации, обрабатывать и систематизировать ее.

Выделяют четыре основные установки в чтении текста:

- информационно-поисковая (задача – найти, выделить искомую информацию);
- усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить, как сами сведения, излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений);
- аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему);
- творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

С наличием различных установок обращения к тексту связано существование и нескольких видов чтения:

- библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;
- просмотровое – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;
- ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц; цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;
- изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять

изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

- аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач.

Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым, или, в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Из всех рассмотренных видов чтения основным для студентов является изучающее – именно оно позволяет в работе с учебной и научной литературой накапливать знания в различных областях. Вот почему именно этот вид чтения в рамках образовательной деятельности должен быть освоен в первую очередь. Кроме того, при овладении данным видом чтения формируются основные приемы, повышающие эффективность работы с текстом. Научная методика работы с литературой предусматривает также ведение записи прочитанного. Это позволяет привести в систему знания, полученные при чтении, сосредоточить внимание на главных положениях, зафиксировать, закрепить их в памяти, а при необходимости вновь обратиться к ним.

Основные виды систематизированной записи прочитанного:

Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения.

Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала.

Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала.

Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора.

Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного. Конспект – сложный способ изложения содержания книги или статьи в логической последовательности. Конспект аккумулирует в себе предыдущие виды записи, позволяет всесторонне охватить содержание книги, статьи. Поэтому умение составлять план, тезисы, делать выписки и другие записи определяет и технологию составления конспекта.

Как правильно составлять конспект? Внимательно прочитайте текст. Уточните в справочной литературе непонятные слова. При записи не забудьте вынести справочные данные на поля конспекта. Выделите главное, составьте план, представляющий собой перечень заголовков, подзаголовков, вопросов, последовательно раскрываемых затем в конспекте. Это первый элемент конспекта. Вторым элементом конспекта являются тезисы. Тезис – это кратко сформулированное положение. Для лучшего усвоения и запоминания материала следует записывать тезисы своими словами. Тезисы,

выдвигаемые в конспекте, нужно доказывать. Поэтому третий элемент конспекта - основные доводы, доказывающие истинность рассматриваемого тезиса. В конспекте могут быть положения и примеры. Законспектируйте материал, четко следуя пунктам плана. При конспектировании старайтесь выразить мысль своими словами. Записи следует вести четко, ясно. Грамотно записывайте цитаты. Цитируя, учитывайте лаконичность, значимость мысли. При оформлении конспекта необходимо стремиться к емкости каждого предложения. Мысли автора книги следует излагать кратко, заботясь о стиле и выразительности написанного. Число дополнительных элементов конспекта должно быть логически обоснованным, записи должны распределяться в определенной последовательности, отвечающей логической структуре произведения. Для уточнения и дополнения необходимо оставлять поля.

Конспектирование - наиболее сложный этап работы. Овладение навыками конспектирования требует от студента целеустремленности, повседневной самостоятельной работы. Конспект ускоряет повторение материала, экономит время при повторном, после определенного перерыва, обращении к уже знакомой работе. Учитывая индивидуальные особенности каждого студента, можно дать лишь некоторые, наиболее оправдавшие себя общие правила, с которыми преподаватель и обязан познакомить студентов:

1. Главное в конспекте не объем, а содержание. В нем должны быть отражены основные принципиальные положения источника, то новое, что внес его автор, основные методологические положения работы. Умение излагать мысли автора сжато, кратко и собственными словами приходит с опытом и знаниями. Но их накоплению помогает соблюдение одного важного правила – не торопиться записывать при первом же чтении, вносить в конспект лишь то, что стало ясным.

2. Форма ведения конспекта может быть самой разнообразной, она может изменяться, совершенствоваться. Но начинаться конспект всегда должен с указания полного наименования работы, фамилии автора, года и места издания; цитаты берутся в кавычки с обязательной ссылкой на страницу книги.

3. Конспект не должен быть «слепым», безликим, состоящим из сплошного текста. Особо важные места, яркие примеры выделяются цветным подчеркиванием, взятием в рамочку, оттенением, пометками на полях специальными знаками, чтобы можно было быстро найти нужное положение. Дополнительные материалы из других источников можно давать на полях, где записываются свои суждения, мысли, появившиеся уже после составления конспекта.

ПОДГОТОВКА ДОКЛАДА

Одной из форм текущего контроля является доклад, который представляет собой продукт самостоятельной работы студента.

Доклад - это публичное выступление по представлению полученных результатов решения определенной учебно-практической, учебно-исследовательской или научной темы.

Как правило, в основу доклада ложится анализ литературы по проблеме. Он должен носить характер краткого, но в то же время глубоко аргументированного устного сообщения. В нем студент должен, по возможности, полно осветить различные точки зрения на проблему, выразить собственное мнение, сделать критический анализ теоретического и практического материала.

Подготовка доклада является обязательной для обучающихся, если доклад указан в перечне форм текущего контроля успеваемости в рабочей программе дисциплины.

Доклад должен быть рассчитан на 7-10 минут.

Обычно доклад сопровождается представлением презентации.

Презентация (от англ. «presentation» - представление) - это набор цветных слайдов на определенную тему, который хранится в файле специального формата с расширением PP.

Целью презентации - донести до целевой аудитории полноценную информацию об объекте презентации, изложенной в докладе, в удобной форме.

Перечень примерных тем докладов с презентацией представлен в рабочей программе дисциплины, он выдается обучающимся заблаговременно вместе с методическими указаниями по подготовке. Темы могут распределяться студентами самостоятельно (по желанию), а также закрепляться преподавателем дисциплины.

При подготовке доклада с презентацией обучающийся должен продемонстрировать умение самостоятельного изучения отдельных вопросов, структурирования основных положений рассматриваемых проблем, публичного выступления, позиционирования себя перед коллективом, навыки работы с библиографическими источниками и оформления научных текстов.

В ходе подготовки к докладу с презентацией обучающемуся необходимо:

- выбрать тему и определить цель выступления.

Для этого, остановитесь на теме, которая вызывает у Вас больший интерес; определите цель выступления; подумайте, достаточно ли вы знаете по выбранной теме или проблеме и сможете ли найти необходимый материал;

- осуществить сбор материала к выступлению.

Начинайте подготовку к докладу заранее; обращайтесь к справочникам, энциклопедиям, научной литературе по данной проблеме; записывайте необходимую информацию на отдельных листах или тетради;

- организовать работу с литературой.

При подборе литературы по интересующей теме определить конкретную цель поиска: что известно по данной теме? что хотелось бы узнать? для чего нужна эта информация? как ее можно использовать в практической работе?

- во время изучения литературы следует: записывать вопросы, которые возникают по мере ознакомления с источником, а также ключевые слова, мысли, суждения; представлять наглядные примеры из практики;

- обработать материал.

Учитывайте подготовку и интересы слушателей; излагайте правдивую информацию; все мысли должны быть взаимосвязаны между собой.

При подготовке доклада с презентацией особо необходимо обратить внимание на следующее:

- подготовка доклада начинается с изучения источников, рекомендованных к соответствующему разделу дисциплины, а также специальной литературы для докладчика, список которой можно получить у преподавателя;

- важно также ознакомиться с имеющимися по данной теме монографиями, учебными пособиями, научными информационными статьями, опубликованными в периодической печати.

Относительно небольшой объем текста доклада, лимит времени, отведенного для публичного выступления, обуславливает потребность в тщательном отборе материала, умелом выделении главных положений в содержании доклада, использовании наиболее доказательных фактов и убедительных примеров, исключении повторений и многословия.

Решить эти задачи помогает составление развернутого плана.

План доклада должен содержать следующие главные компоненты: краткое вступление, вопросы и их основные тезисы, заключение, список литературы.

После составления плана можно приступить к написанию текста. Во вступлении важно показать актуальность проблемы, ее практическую значимость. При изложении вопросов темы раскрываются ее основные положения. Материал содержания вопросов полезно располагать в таком порядке: тезис; доказательство тезиса; вывод и т. д.

Тезис - это главное основополагающее утверждение. Он обосновывается путем привлечения необходимых цитат, цифрового материала, ссылок на статьи. При изложении содержания вопросов особое внимание должно быть обращено на раскрытие причинно-следственных связей, логическую последовательность тезисов, а также на формулирование окончательных выводов. Выводы должны быть краткими, точными, достаточно аргументированными всем содержанием доклада.

В процессе подготовки доклада студент может получить консультацию у преподавателя, а в случае необходимости уточнить отдельные положения.

Выступление

При подготовке к докладу перед аудиторией необходимо выбрать способ выступления:

- устное изложение с опорой на конспект (опорой могут также служить заранее подготовленные слайды);
- чтение подготовленного текста.

Чтение заранее написанного текста значительно уменьшает влияние выступления на аудиторию. Запоминание написанного текста заметно сковывает выступающего и привязывает к заранее составленному плану, не давая возможности откликнуться на реакцию аудитории.

Короткие фразы легче воспринимаются на слух, чем длинные.

Необходимо избегать сложных предложений, причастных и деепричастных оборотов. Излагая сложный вопрос, нужно постараться передать информацию по частям.

Слова в речи надо произносить четко и понятно, не надо говорить слишком быстро или, наоборот, растягивать слова. Надо произнести четко особенно ударную гласную, что оказывает наибольшее влияние на разборчивость речи.

Пауза в устной речи выполняет ту же роль, что знаки препинания в письменной. После сложных выводов или длинных предложений необходимо сделать паузу, чтобы слушатели могли вдуматься в сказанное или правильно понять сделанные выводы. Если выступающий хочет, чтобы его понимали, то не следует говорить без паузы дольше, чем пять с половиной секунд.

Особое место в выступлении занимает обращение к аудитории. Известно, что обращение к собеседнику по имени создает более доверительный контекст деловой беседы. При публичном выступлении также можно использовать подобные приемы. Так, косвенными обращениями могут служить такие выражения, как «Как Вам известно», «Уверен, что Вас это не оставит равнодушными». Выступающий показывает, что слушатели интересны ему, а это самый простой путь достижения взаимопонимания.

Во время выступления важно постоянно контролировать реакцию слушателей. Внимательность и наблюдательность в сочетании с опытом позволяют оратору уловить настроение публики. Возможно, рассмотрение некоторых вопросов придется сократить или вовсе отказаться от них.

После выступления нужно быть готовым к ответам на возникшие у аудитории вопросы.

Стоит обратить внимание на вербальные и невербальные составляющие общения. Небрежность в жестах недопустима. Жесты могут быть приглашающими, отрицающими, вопросительными, они могут подчеркнуть нюансы выступления.

Презентация

Презентация наглядно сопровождает выступление.

Этапы работы над презентацией могут быть следующими:

- осмыслите тему, выделите вопросы, которые должны быть освещены в рамках данной темы;
- составьте тезисы собранного материала. Подумайте, какая часть информации может быть подкреплена или полностью заменена изображениями, какую информацию можно представить в виде схем;
- подберите иллюстративный материал к презентации: фотографии, рисунки, фрагменты художественных и документальных фильмов, материалы кинохроники, разработайте необходимые схемы;
- подготовленный материал систематизируйте и «упакуйте» в отдельные блоки, которые будут состоять из собственно текста (небольшого по объему), схем, графиков, таблиц и т.д.;
- создайте слайды презентации в соответствии с необходимыми требованиями;
- просмотрите презентацию, оцените ее наглядность, доступность, соответствие языковым нормам.

Требования к оформлению презентации

Компьютерную презентацию, сопровождающую выступление докладчика, удобнее всего подготовить в программе MS Power Point.

Презентация как документ представляет собой последовательность сменяющих друг друга слайдов. Чаще всего демонстрация презентации проецируется на большом экране, реже – раздается собравшимся как печатный материал.

Количество слайдов должно быть пропорционально содержанию и продолжительности выступления (например, для 5-минутного выступления рекомендуется использовать не более 10 слайдов).

На первом слайде обязательно представляется тема выступления и сведения об авторах.

Следующие слайды можно подготовить, используя две различные стратегии их подготовки:

1-я стратегия: на слайды выносятся опорный конспект выступления и ключевые слова с тем, чтобы пользоваться ими как планом для выступления. В этом случае к слайдам предъявляются следующие требования:

- объем текста на слайде – не больше 7 строк;
- маркированный/нумерованный список содержит не более 7 элементов;
- отсутствуют знаки пунктуации в конце строк в маркированных и нумерованных списках;
- значимая информация выделяется с помощью цвета, кегля, эффектов анимации.

Особо внимательно необходимо проверить текст на отсутствие ошибок и опечаток. Основная ошибка при выборе данной стратегии состоит в том, что выступающие заменяют свою речь чтением текста со слайдов.

2-я стратегия: на слайды помещается фактический материал (таблицы, графики, фотографии и пр.), который является уместным и достаточным средством наглядности, помогает в раскрытии стержневой идеи выступления. В этом случае к слайдам предъявляются следующие требования:

- выбранные средства визуализации информации (таблицы, схемы, графики и т. д.) соответствуют содержанию;
- использованы иллюстрации хорошего качества (высокого разрешения), с четким изображением (как правило, никто из присутствующих не заинтересован вчитываться в текст на ваших слайдах и всматриваться в мелкие иллюстрации).

Максимальное количество графической информации на одном слайде – 2 рисунка (фотографии, схемы и т.д.) с текстовыми комментариями (не более 2 строк к каждому). Наиболее важная информация должна располагаться в центре экрана.

Обычный слайд, без эффектов анимации, должен демонстрироваться на экране не менее 10 - 15 секунд. За меньшее время аудитория не успеет осознать содержание слайда.

Слайд с анимацией в среднем должен находиться на экране не меньше 40 – 60 секунд (без учета времени на случайно возникшее обсуждение). В связи с этим лучше настроить презентацию не на автоматический показ, а на смену слайдов самим докладчиком.

Особо тщательно необходимо отнестись к оформлению презентации. Для всех слайдов презентации по возможности необходимо использовать один и тот же шаблон оформления, кегль – для заголовков - не меньше 24 пунктов, для информации - не менее 18.

В презентациях не принято ставить переносы в словах.

Наилучшей цветовой гаммой для презентации являются контрастные цвета фона и текста (белый фон – черный текст; темно-синий фон – светло-желтый текст и т. д.).

Лучше не смешивать разные типы шрифтов в одной презентации.

Рекомендуется не злоупотреблять прописными буквами (они читаются хуже).

ПОДГОТОВКА К ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННЫМ ЗАДАНИЯМ

Практико-ориентированные задания выступают средством формирования у студентов системы интегрированных умений и навыков, необходимых для освоения профессиональных компетенций. Это могут быть ситуации, требующие применения умений и навыков, специфичных для соответствующего профиля обучения (знания содержания предмета), ситуации, требующие организации деятельности, выбора её оптимальной структуры личностно-ориентированных ситуаций (нахождение нестандартного способа решения).

Кроме этого, они выступают средством формирования у студентов умений определять, разрабатывать и применять оптимальные методы решения профессиональных задач. Они строятся на основе ситуаций, возникающих на различных уровнях осуществления практики и формулируются в виде производственных поручений (заданий).

Под практико-ориентированными заданиями понимают задачи из окружающей действительности, связанные с формированием практических навыков, необходимых в повседневной жизни, в том числе с использованием элементов производственных процессов.

Цель практико-ориентированных заданий – приобретение умений и навыков практической деятельности по изучаемой дисциплине.

Задачи практико-ориентированных заданий:

- закрепление, углубление, расширение и детализация знаний студентов при решении конкретных задач;
- развитие познавательных способностей, самостоятельности мышления, творческой активности;
- овладение новыми методами и методиками изучения конкретной учебной дисциплины;
- обучение приемам решения практических задач;
- выработка способности логического осмысления полученных знаний для выполнения заданий;
- обеспечение рационального сочетания коллективной и индивидуальной форм обучения.

Важными отличительными особенностями практико-ориентированных задания от стандартных задач (предметных, межпредметных, прикладных) являются:

- значимость (познавательная, профессиональная, общекультурная, социальная) получаемого результата, что обеспечивает познавательную мотивацию обучающегося;
- условие задания сформулировано как сюжет, ситуация или проблема, для разрешения которой необходимо использовать знания из разных разделов основного предмета, из другого предмета или из жизни, на которые нет явного указания в тексте задания;

- информация и данные в задании могут быть представлены в различной форме (рисунок, таблица, схема, диаграмма, график и т.д.), что потребует распознавания объектов;

- указание (явное или неявное) области применения результата, полученного при решении задания.

Кроме выделенных четырех характеристик, практико-ориентированные задания имеют следующие:

1. по структуре эти задания – нестандартные, т.е. в структуре задания не все его компоненты полностью определены;

2. наличие избыточных, недостающих или противоречивых данных в условии задания, что приводит к объемной формулировке условия;

3. наличие нескольких способов решения (различная степень рациональности), причем данные способы могут быть неизвестны учащимся, и их потребуется сконструировать.

При выполнении практико-ориентированных заданий следует руководствоваться следующими общими рекомендациями:

- для выполнения практико-ориентированного задания необходимо внимательно прочитать задание, повторить лекционный материал по соответствующей теме, изучить рекомендуемую литературу, в т.ч. дополнительную;

- выполнение практико-ориентированного задания включает постановку задачи, выбор способа решения задания, разработку алгоритма практических действий, программы, рекомендаций, сценария и т. п.;

- если практико-ориентированное задание выдается по вариантам, то получить номер варианта исходных данных у преподавателя; если нет вариантов, то нужно подобрать исходные данные самостоятельно, используя различные источники информации;

- для выполнения практико-ориентированного задания может использоваться метод малых групп. Работа в малых группах предполагает решение определенных образовательных задач в рамках небольших групп с последующим обсуждением полученных результатов. Этот метод развивает навыки сотрудничества, достижения компромиссного решения, аналитические способности.

Примером практико-ориентированного задания по дисциплине «История» выступает **анализ исторического документа**.

Алгоритм анализа исторического документа:

1. Происхождение текста.

1.1. Кто написал этот текст?

1.2. Когда он был написан?

1.3. К какому виду источников он относится: письмо, дневник, официальный документ и т.п.?

2. Содержание текста.

Каково содержание текста? Сделайте обзор его структуры. Подчеркните наиболее важные слова, персоналии, события. Если вам не известны какие-то слова, поработайте со словарем.

3. Достоверна ли информация в тексте?

3.1. Свидетелем первой или второй очереди является автор текста? (Если автор присутствовал во время события, им описываемого, то он является первоочередным свидетелем).

3.2. Текст первичен или вторичен? (Первичный текст современен событию, вторичный текст берет информацию из различных первичных источников. Первичный текст может быть написан автором второй очереди, то есть созданным много позже самого события).

4. Раскройте значение источника и содержащейся в ней информации.

5. Дайте обобщающую оценку данному источнику.

- Когда, где и почему появился закон (сборник законов)?

- Кто автор законов?

- Чьи интересы защищает закон?

- Охарактеризуйте основные положения закона (ссылки на текст, цитирование).

- Сравните с предыдущими законами.

- Что изменилось после введения закона?

- Ваше отношение к этому законодательному акту (справедливость, необходимость и т.д.).

ПОДГОТОВКА К ТЕСТИРОВАНИЮ

Тесты – это вопросы или задания, предусматривающие конкретный, краткий, четкий ответ на имеющиеся эталоны ответов. При самостоятельной подготовке к тестированию студенту необходимо:

1. готовясь к тестированию, проработать информационный материал по дисциплине; проконсультироваться с преподавателем по вопросу выбора учебной литературы;

2. четко выяснить все условия тестирования заранее. Студент должен знать, сколько тестов ему будет предложено, сколько времени отводится на тестирование, какова система оценки результатов и т. д.;

3. приступая к работе с тестами, внимательно и до конца нужно прочитать вопрос и предлагаемые варианты ответов; выбрать правильные (их может быть несколько); на отдельном листке ответов вписать цифру вопроса и буквы, соответствующие правильным ответам;

- в процессе решения желательно применять несколько подходов в решении задания. Это позволяет максимально гибко оперировать методами решения, находя каждый раз оптимальный вариант;

- не нужно тратить слишком много времени на трудный вопрос, нужно переходить к другим тестовым заданиям; к трудному вопросу можно обратиться в конце;

- обязательно необходимо оставить время для проверки ответов, чтобы избежать механических ошибок.

ПОДГОТОВКА ЭССЕ

Эссе - прозаическое сочинение небольшого объема и свободной композиции на частную тему, трактуемую субъективно и обычно неполно. (Словарь Ожегова)

Жанр эссе предполагает свободу творчества: позволяет автору в свободной форме излагать мысли, выражать свою точку зрения, субъективно оценивать, оригинально освещать материал; это размышление по поводу когда-то нами услышанного, прочитанного или пережитого, часто это разговор вслух, выражение эмоций и образность.

Уникальность этого жанра в том, что оно может быть написано на любую тему и в любом стиле. На первом плане эссе – личность автора, его мысли, чувства, отношение к миру. Однако необходимо найти оригинальную идею (даже на традиционном материале), нестандартный взгляд на какую-либо проблему. Для грамотного, интересного эссе необходимо соблюдение некоторых правил и рекомендаций.

Особенности эссе:

- - наличие конкретной темы или вопроса;
- - личностный характер восприятия проблемы и её осмысления;
- - небольшой объём;
- - свободная композиция;
- - непринуждённость повествования;
- - внутреннее смысловое единство;
- - афористичность, эмоциональность речи.

Эссе должно иметь следующую структуру:

1. Вступление (введение) определяет тему эссе и содержит определения основных встречающихся понятий.

2. Содержание (основная часть) - аргументированное изложение основных тезисов. Основная часть строится на основе аналитической работы, в том числе - на основе анализа фактов. Наиболее важные обществоведческие понятия, входящие в эссе, систематизируются, иллюстрируются примерами. Суждения, приведенные в эссе, должны быть доказательны.

3. Заключение - это окончательные выводы по теме, то, к чему пришел автор в результате рассуждений. Заключение суммирует основные идеи. Заключение может быть представлено в виде суммы суждений, которые оставляют поле для дальнейшей дискуссии.

Требования, предъявляемые к эссе:

1. Объем эссе не должен превышать 1–2 страниц.
2. Эссе должно восприниматься как единое целое, идея должна быть ясной и понятной.

3. Необходимо писать коротко и ясно. Эссе не должно содержать ничего лишнего, должно включать только ту информацию, которая необходима для раскрытия вашей позиции, идеи.

4. Эссе должно иметь грамотное композиционное построение, быть логичным, четким по структуре.

5. Эссе должно показывать, что его автор знает и осмысленно использует теоретические понятия, термины, обобщения, мировоззренческие идеи.

6. Эссе должно содержать убедительную аргументацию для доказательства заявленной по проблеме позиции. Структура любого доказательства включает по меньшей мере три составляющие: тезис, аргументы, вывод или оценочные суждения.

- Тезис — это сужение, которое надо доказать.
- Аргументы — это категории, которыми пользуются при доказательстве истинности тезиса.
- Вывод — это мнение, основанное на анализе фактов.
- Оценочные суждения — это мнения, основанные на наших убеждениях, верованиях или взглядах.

Приветствуется использование:

- Эпиграфа, который должен согласовываться с темой эссе (проблемой, заключенной в афоризме); дополнять, углублять лейтмотив (основную мысль), логику рассуждения вашего эссе. Пословиц, поговорок, афоризмов других авторов, также подкрепляющих вашу точку зрения, мнение, логику рассуждения.

- Мнений других мыслителей, ученых, общественных и политических деятелей.

- Риторические вопросы.

- Непринужденность изложения.

Подготовка и работа над написанием эссе:

- изучите теоретический материал;
- уясните особенности заявленной темы эссе;
- продумайте, в чем может заключаться актуальность заявленной темы;

- выделите ключевой тезис и определите свою позицию по отношению к нему;

- определите, какие теоретические понятия, научные теории, термины помогут вам раскрыть суть тезиса и собственной позиции;

- составьте тезисный план, сформулируйте возникшие у вас мысли и идеи;

- для каждого аргумента подберите примеры, факты, ситуации из жизни, личного опыта, литературных произведений;

- распределите подобранные аргументы в последовательности;

- придумайте вступление к рассуждению;

- изложите свою точку зрения в той последовательности, которую вы наметили.
- сформулируйте общий вывод работы.

При написании эссе:

- напишите эссе в черновом варианте, придерживаясь оптимальной структуры;
- проанализируйте содержание написанного;
- проверьте стиль и грамотность, композиционное построение эссе, логичность и последовательность изложенного;
- внесите необходимые изменения и напишите окончательный вариант.

Требования к оформлению:

- Титульный лист.
- Текст эссе.
- Формат листов-А4. Шрифт- Times New Roman, размер-14, расстояние между строк- интерлиньяж полуторный, абзацный отступ-1,25см., поля-30мм(слева), 20мм (снизу),20мм (сверху), 20мм (справа). Страницы нумеруются снизу по центру. Титульный лист считается, но не нумеруется.

Критерии оценивания эссе:

1. Самостоятельное проведение анализа проблемы с использованием концепций и аналитического инструментария
2. Четкость и лаконичность изложения сути проблемы
3. Материал излагается логически последовательно
4. Аргументированность собственной позиции
5. Наличие выводов
6. Владение навыками письменной речи

ПОДГОТОВКА К ОПРОСУ

• *Письменный опрос*

Письменный опрос является одной из форм текущего контроля успеваемости студента по данной дисциплине. При подготовке к письменному опросу студент должен внимательно изучает лекции, основную и дополнительную литературу, публикации, информацию из Интернет-ресурсов. Темы и вопросы к семинарским занятиям, вопросы для самоконтроля приведены в методических указаниях по разделам и доводятся до обучающихся заранее.

При изучении материала студент должен убедиться, что хорошо понимает основную терминологию темы, умеет ее использовать в нужном контексте. Желательно составить краткий конспект ответа на предполагаемые вопросы письменной работы, чтобы убедиться в том, что студент владеет материалом и может аргументировано, логично и грамотно письменно изложить ответ на вопрос. Следует обратить особое внимание на написание профессиональных терминов, чтобы избежать грамматических ошибок в работе.

• *Устный опрос*

Целью устного собеседования являются обобщение и закрепление изученного курса. Студентам предлагаются для освещения сквозные концептуальные проблемы. При подготовке следует использовать лекционный материал и учебную литературу. Для более глубокого постижения курса и более основательной подготовки рекомендуется познакомиться с указанной дополнительной литературой. Готовясь к семинару, студент должен, прежде всего, ознакомиться с общим планом семинарского занятия. Следует внимательно прочесть свой конспект лекции по изучаемой теме и рекомендуемую к теме семинара литературу. С незнакомыми терминами и понятиями следует ознакомиться в предлагаемом глоссарии, словаре или энциклопедии.

Критерии качества устного ответа.

1. Правильность ответа по содержанию.
2. Полнота и глубина ответа.
3. Сознательность ответа (учитывается понимание излагаемого материала).
4. Логика изложения материала (учитывается умение строить целостный, последовательный рассказ, грамотно пользоваться профессиональной терминологией).
5. Рациональность использованных приемов и способов решения поставленной учебной задачи (учитывается умение использовать наиболее прогрессивные и эффективные способы достижения цели).
6. Своевременность и эффективность использования наглядных пособий и технических средств при ответе (учитывается грамотно и с пользой применять наглядность и демонстрационный опыт при устном ответе).

7. Использование дополнительного материала.

8. Рациональность использования времени, отведенного на задание.

Ответ на каждый вопрос из плана семинарского занятия должен быть содержательным и аргументированным. Для этого следует использовать документы, монографическую, учебную и справочную литературу. Для успешной подготовки к устному опросу, студент должен законспектировать рекомендуемую литературу, внимательно осмыслить лекционный материал и сделать выводы.

ПОДГОТОВКА К ПРОМЕЖУТОЧНОЙ АТТЕСТАЦИИ

При подготовке к *зачету* обучающемуся рекомендуется:

1. повторить пройденный материал и ответить на вопросы, используя конспект и материалы лекций. Если по каким-либо вопросам у студента недостаточно информации в лекционных материалах, то необходимо получить информацию из раздаточных материалов и/или учебников (литературы), рекомендованных для изучения дисциплины.

Целесообразно также дополнить конспект лекций наиболее существенными и важными тезисами для рассматриваемого вопроса;

2. при изучении основных и дополнительных источников информации в рамках выполнения заданий на *зачете* особое внимание необходимо уделять схемам, рисункам, графикам и другим иллюстрациям, так как подобные графические материалы, как правило, в наглядной форме отражают главное содержание изучаемого вопроса;

3. при изучении основных и дополнительных источников информации в рамках выполнения заданий на *зачете* (в случаях, когда отсутствует иллюстративный материал) особое внимание необходимо обращать на наличие в тексте словосочетаний вида «во-первых», «во-вторых» и т.д., а также дефисов и перечислений (цифровых или буквенных), так как эти признаки, как правило, позволяют структурировать ответ на предложенное задание.

Подобную текстовую структуризацию материала слушатель может трансформировать в рисунки, схемы и т. п. для более краткого, наглядного и удобного восприятия (иллюстрации целесообразно отразить в конспекте лекций – это позволит оперативно и быстро найти, в случае необходимости, соответствующую информацию);

4. следует также обращать внимание при изучении материала для подготовки к *зачету* на словосочетания вида «таким образом», «подводя итог сказанному» и т.п., так как это признаки выражения главных мыслей и выводов по изучаемому вопросу (пункту, разделу). В отдельных случаях выводы по теме (разделу, главе) позволяют полностью построить (восстановить, воссоздать) ответ на поставленный вопрос (задание), так как содержат в себе основные мысли и тезисы для ответа.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методическому
комплексу _____ С.А.Упоров

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

БД.05 ОБЩЕСТВОЗНАНИЕ

Специальность

20.02.01 Экологическая безопасность природных комплексов

Направленность

Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

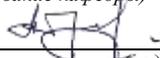
на базе основного общего образования

Одобрена на заседании кафедры

Управление персоналом

(название кафедры)

Зав.кафедрой


(подпись)

Абрамов С.М.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 07.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Методические рекомендации по написанию реферата	5
2 Методические рекомендации по написанию эссе	13
3 Методические рекомендации по написанию реферата статьи	17
4 Методические рекомендации по решению практико-ориентированных заданий	23
5 Методические рекомендации по составлению тестовых заданий	27
6 Требования к написанию и оформлению доклада	29
7 Методические рекомендации к опросу	34
8 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям	36
9 Методические рекомендации по подготовке семинарским занятиям	38
1 Методические рекомендации по подготовке к сдаче экзаменов и 0 зачетов	40
Заключение	43
Список использованных источников	44

ВВЕДЕНИЕ

Самостоятельная работа студентов может рассматриваться как организационная форма обучения - система педагогических условий, обеспечивающих управление учебной деятельностью студентов по освоению знаний и умений в области учебной и научной деятельности без посторонней помощи.

Самостоятельная работа студентов проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности студентов: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности и организованности;
- формирования самостоятельности мышления, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- формирования практических (общеучебных и профессиональных) умений и навыков;
- развития исследовательских умений;
- получения навыков эффективной самостоятельной профессиональной (практической и научно-теоретической) деятельности.

В учебном процессе выделяют два вида самостоятельной работы:

- аудиторная;
- внеаудиторная.

Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа - планируемая учебная, учебно-исследовательская, научно-исследовательская работа студентов, выполняемая во внеаудиторное время по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа, не предусмотренная образовательной программой, учебным планом и учебно-методическими материалами, раскрывающими и конкретизирующими их содержание, осуществляется студентами инициативно, с целью реализации собственных учебных и научных интересов.

Для более эффективного выполнения самостоятельной работы по дисциплине преподаватель рекомендует студентам источники и учебно-методические пособия для работы, характеризует наиболее рациональную методику самостоятельной работы, демонстрирует ранее выполненные студентами работы и т. п.

Подразумевается несколько категорий видов самостоятельной работы студентов, значительная часть которых нашла отражения в данных методических рекомендациях:

- работа с источниками литературы и официальными документами (*использование библиотечно-информационной системы*);
- выполнение заданий для самостоятельной работы в рамках учебных дисциплин (*рефераты, эссе, домашние задания, решения практико-ориентированных заданий*);
- реализация элементов научно-педагогической практики (*разработка методических материалов, тестов, тематических портфолио*);
- реализация элементов научно-исследовательской практики (*подготовка текстов докладов, участие в исследованиях*).

Особенностью организации самостоятельной работы студентов является необходимость не только подготовиться к сдаче зачета /экзамена, но и собрать, обобщить, систематизировать, проанализировать информацию по темам дисциплины.

Технология организации самостоятельной работы студентов включает использование информационных и материально-технических ресурсов образовательного учреждения.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов online и на занятиях в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

В качестве форм и методов контроля внеаудиторной самостоятельной работы студентов могут быть использованы обмен информационными файлами, семинарские занятия, тестирование, опрос, доклад, реферат, самоотчеты, контрольные работы, защита творческих работ и электронных презентаций и др.

Контроль результатов внеаудиторной самостоятельной работы студентов осуществляется в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия по дисциплине.

1. Методические рекомендации по написанию реферата

Реферат - письменная работа объемом 10-18 печатных страниц, выполняемая студентом в течение длительного срока (от одной недели до месяца).

Реферат (от лат. *referre* - докладывать, сообщать) - краткое точное изложение сущности какого-либо вопроса, темы на основе одной или нескольких книг, монографий или других первоисточников. Реферат должен содержать основные фактические сведения и выводы по рассматриваемой теме¹.

Выполнение и защита реферата призваны дать аспиранту возможность всесторонне изучить интересующую его проблему и вооружить его навыками научного и творческого подхода к решению различных задач в исследуемой области.

Основными задачами выполнения и защиты реферата являются развитие у студентов общекультурных и профессиональных компетенций, среди них:

- формирование навыков аналитической работы с литературными источниками разных видов;
- развитие умения критически оценивать и обобщать теоретические положения;
- стимулирование навыков самостоятельной аналитической работы;
- углубление, систематизация и интеграция теоретических знаний и практических навыков по соответствующему направлению высшего образования;
- презентация навыков публичной дискуссии.

Структура и содержание реферата

Подготовка материалов и написание реферата - один из самых трудоемких процессов. Работа над рефератом сводится к следующим этапам.

1. Выбор темы реферата.
2. Предварительная проработка литературы по теме и составление «рабочего» плана реферата.
3. Конкретизация необходимых элементов реферата.
4. Сбор и систематизация литературы.

5. Написание основной части реферата.
6. Написание введения и заключения.
7. Представление реферата преподавателю.
8. Защита реферата.

Выбор темы реферата

Перечень тем реферата определяется преподавателем, который ведет дисциплину. Вместе с тем, аспиранту предоставляется право самостоятельной формулировки темы реферата с необходимым обоснованием целесообразности ее разработки и согласованием с преподавателем. Рассмотрев инициативную тему реферата студента, преподаватель имеет право ее отклонить, аргументировав свое решение, или, при согласии студента, переформулировать тему.

При выборе темы нужно иметь в виду следующее:

1. Тема должна быть актуальной, то есть затрагивать важные в данное время проблемы общественно-политической, экономической или культурной жизни общества.
2. Не следует формулировать тему очень широко: вычленение из широкой проблемы узкого, специфического вопроса помогает проработать тему глубже.
3. Какой бы интересной и актуальной ни была тема, прежде всего, следует удостовериться, что для ее раскрытия имеются необходимые материалы.
4. Тема должна открывать возможности для проведения самостоятельного исследования, в котором можно будет показать умение собирать, накапливать, обобщать и анализировать факты и документы.
5. После предварительной самостоятельной формулировки темы необходимо проконсультироваться с преподавателем с целью ее возможного уточнения и углубления.

Предварительная проработка литературы по теме и составление «рабочего» плана реферата

Подбор литературы следует начинать сразу же после выбора темы реферата. Первоначально с целью обзора имеющихся источников целесообразно обратиться к электронным ресурсам в сети Интернет и, в частности, к электронным информационным ресурсам УГГУ: благодаря оперативности и мобильности такого источника информации, не потратив много времени, можно создать общее представление о предмете исследования, выделить основные рубрики (главы, параграфы, проблемные модули) будущего курсовой работы. При подборе литературы следует также обращаться к предметно-тематическим каталогам и библиографическим справочникам библиотеки УГГУ, публичных библиотек города.

Предварительное ознакомление с источниками следует расценивать как первый этап работы над рефератом. Для облегчения дальнейшей работы необходимо тщательно фиксировать все просмотренные ресурсы (даже если кажется, что тот или иной источник непригоден для использования в работе над рефератом, впоследствии он может пригодиться, и тогда его не придется искать).

Результатом предварительного анализа источников является рабочий план, представляющий собой черновой набросок исследования, который в дальнейшем обрывает конкретными чертами. Форма рабочего плана допускает определенную степень произвольности. Первоначальный вариант плана должен отражать основную идею работы. При его составлении следует определить содержание отдельных глав и дать им соответствующее название; продумать содержание каждой главы и наметить в виде параграфов последовательность вопросов, которые будут в них рассмотрены. В реферате может быть две или три главы - в зависимости от выбранной проблемы, а также тех целей и задач исследования.

Работа над предварительным планом необходима, поскольку она дает возможность еще до начала написания реферата выявить логические неточности, информационные накладки, повторы, неверную последовательность глав и параграфов, неудачные формулировки выделенных частей или даже реферата в целом.

Рабочий план реферата разрабатывается студентом самостоятельно и может согласовываться с преподавателем.

Конкретизация необходимых элементов реферата

Реферат должен иметь четко определенные цель и задачи, объект, предмет и методы исследования. Их необходимо сформулировать до начала непосредственной работы над текстом.

Цель реферата представляет собой формулировку результата исследовательской деятельности и путей его достижения с помощью определенных средств. Учитывайте, что у работы может быть только одна цель.

Задачи конкретизируют цель, в реферате целесообразно выделить три-четыре задачи. Задачи - это теоретические и практические результаты, которые должны быть получены в реферате. Постановку задач следует делать как можно более тщательно, т.к. их решение составляет содержание разделов (подпунктов, параграфов) реферата. В качестве задач может выступать либо решение подпроблем, вытекающих из общей проблемы, либо задачи анализа, обобщения, обоснования, разработки отдельных аспектов проблемы, ведущие к формулировке возможных направлений ее решения.

Объект исследования - процесс или явление, порождающие проблемную ситуацию и избранные для изучения.

Предмет исследования - все то, что находится в границах объекта исследования в определенном аспекте рассмотрения.

Методы исследования, используемые в реферате, зависят от поставленных цели и задач, а также от специфики объекта изучения. Это могут быть методы системного анализа, математические и статистические методы, сравнения, обобщения, экспертных оценок, теоретического анализа и т.д.

Впоследствии формулировка цели, задач, объекта, предмета и методов исследования составят основу Введения к реферату.

Сбор и систематизация литературы

Основные источники, использование которых возможно и необходимо в реферате, следующие:

- учебники, рекомендованные Министерством образования и науки РФ;
- электронные ресурсы УГГУ на русском и иностранном языках;
- статьи в специализированных и научных журналах;
- диссертации и монографии по изучаемой теме;
- инструктивные материалы и законодательные акты (только последних изданий);
- данные эмпирических и прикладных исследований (статистические данные, качественные интервью и т.д.)
- материалы интернет-сайтов.

Систематизацию получаемой информации следует проводить по основным разделам реферата, предусмотренным планом. При изучении литературы не стоит стремиться освоить всю информацию, заключенную в ней, а следует отбирать только ту, которая имеет непосредственное отношение к теме работы. Критерием оценки прочитанного является возможность его использования в реферате.

Сбор фактического материала - один из наиболее ответственных этапов подготовки реферата. От того, насколько правильно и полно собран фактический материал, во многом зависит своевременное и качественное написание работы. Поэтому, прежде чем приступить к сбору материала, аспиранту необходимо тщательно продумать, какой именно фактический материал необходим для реферата и составить, по возможности, специальный план его сбора и анализа. После того, как изучена и систематизирована отобранная по теме литература, а также собран и обработан фактический материал, возможны некоторые изменения в первоначальном варианте формулировки темы и в плане реферата.

Написание основной части реферата

Изложение материала должно быть последовательным и логичным. Общая логика написания параграфа сводится к стандартной логической схеме «Тезис - Доказательство - Вывод» (количество таких цепочек в параграфе, как правило, ограничивается тремя - пятью доказанными тезисами).

Все разделы реферата должны быть связаны между собой. Особое внимание следует обращать на логические переходы от одной главы к другой, от параграфа к параграфу, а внутри параграфа - от вопроса к вопросу.

Использование цитат в тексте необходимо для того, чтобы без искажений передать мысль автора первоисточника, для идентификации взглядов при сопоставлении различных точек зрения и т.д. Отталкиваясь от содержания цитат, необходимо создать систему убедительных доказательств, важных для объективной характеристики изучаемого вопроса. Цитаты также могут использоваться и для подтверждения отдельных положений работы.

Число используемых цитат должно определяться потребностями разработки темы. Цитатами не следует злоупотреблять, их обилие может восприниматься как выражение слабости собственной позиции автора. Оптимальный объем цитаты - одно-два, максимум три предложения. Если цитируемый текст имеет большой объем, его следует заменять аналитическим пересказом.

Во всех случаях употребления цитат или пересказа мысли автора необходимо делать точную ссылку на источник с указанием страницы.

Авторский текст (собственные мысли) должен быть передан в научном стиле. Научный стиль предполагает изложение информации от первого лица множественного числа («мы» вместо «я»). Его стоит обозначить хорошо известными маркерами: «По нашему мнению», «С нашей точки зрения», «Исходя из этого мы можем заключить, что...» и т.п. или безличными предложениями: «необходимо подчеркнуть, что...», «важно обратить внимание на тот факт, что...», «следует отметить.» и т.д.

Отдельные положения реферата должны быть иллюстрированы цифровыми данными из справочников, монографий и других литературных источников, при необходимости оформленными в справочные или аналитические таблицы, диаграммы, графики. При составлении аналитических таблиц, диаграмм, графиков используемые исходные данные выносятся в приложение, а в тексте приводятся результаты расчетов отдельных показателей (если аналитическая таблица по размеру превышает одну страницу, ее целиком следует перенести в приложение). В тексте, анализирующем или комментирующем таблицу, не следует пересказывать ее содержание, а уместно формулировать основной вывод, к которому подводят табличные данные, или вводить дополнительные показатели, более отчетливо характеризующие то или иное явление или его отдельные стороны. Все материалы, не являющиеся необходимыми для решения поставленной в работе задачи, также выносятся в приложение.

Написание введения и заключения

Введение и заключение - очень важные части реферата. Они должны быть тщательно проработаны, выверены логически, стилистически, орфографически и пунктуационно.

Структурно введение состоит из нескольких логических элементов. Во введении в обязательном порядке обосновываются:

- актуальность работы (необходимо аргументировать, в силу чего именно эта проблема значима для исследования);
- характеристика степени разработанности темы (краткий обзор имеющейся научной литературы по рассматриваемому вопросу, призванный показать знакомство студента со специальной литературой, его умение систематизировать источники, критически их рассматривать, выделять существенное, оценивать ранее сделанное другими исследователями, определять главное в современном состоянии изученности темы);
- цель и задачи работы;
- объект и предмет исследования;
- методы исследования;
- теоретическая база исследования (систематизация основных источников, которые использованы для написания своей работы);
- структура работы (название глав работы и их краткая характеристика).

По объему введение занимает 1,5-2 страницы текста, напечатанного в соответствии с техническими требованиями, определенными преподавателем.

Заключение содержит краткую формулировку результатов, полученных в ходе работы, указание на проблемы практического характера, которые были выявлены в процессе исследования, а также рекомендации относительно их устранения. В заключении возможно повторение тех выводов, которые были сделаны по главам. Объем заключения - 1 - 3 страницы печатного текста.

Представление реферата преподавателю

Окончательный вариант текста реферата необходимо распечатать и вставить в папку-скоросшиватель. Законченный и оформленный в соответствии с техническими требованиями реферат подписывается студентом и представляется в распечатанном и в электронном виде в срок, обозначенный преподавателем.

Перед сдачей реферата аспирант проверяет его в системе «Антиплагиат» (<http://www.antiplagiat.ru/>), пишет заявление о самостоятельном характере работы, где указывает процент авторского текста, полученный в результате тестирования реферата в данной системе. Информацию, полученную в результате тестирования реферата в данной системе (с указанием процента авторского текста), аспирант в печатном виде предоставляет преподавателю вместе с окончательным вариантом текста реферата, который не подлежит доработке или замене.

Защита реферата

При подготовке реферата к защите (если она предусмотрена) следует:

1. Составить план выступления, в котором отразить актуальность темы, самостоятельный характер работы, главные выводы и/или предложения, их краткое обоснование и практическое и практическое значение - с тем, чтобы в течение 3 - 5 минут представить достоинства выполненного исследования.

2. Подготовить иллюстративный материал: схемы, таблицы, графики и др. наглядную информацию для использования во время защиты. Конкретный вариант наглядного представления результатов определяется форматом процедуры защиты реферата.

Критерии оценивания реферата

Критерии оценивания реферата: новизна текста, степень раскрытия сущности вопроса, соблюдение требований к оформлению.

Новизна текста – обоснование актуальности темы; новизна и самостоятельность в постановке проблемы, формулирование нового аспекта известной проблемы; умение работать с литературой, систематизировать и структурировать материал; наличие авторской позиции, самостоятельная интерпретация описываемых в реферате фактов и проблем – 4 балла.

Степень раскрытия сущности вопроса - соответствие содержания доклада его теме; полнота и глубина знаний по теме; умение обобщать, делать выводы, сопоставлять различные точки зрения по вопросу (проблеме); оценка использованной литературы (использование современной научной литературы) – 4 балла.

Соблюдение требований к оформлению - правильность оформления ссылок на источники, списка использованных источников; грамотное изложение текста (орфографическая, пунктуационная, стилистическая культура); владение терминологией; корректность цитирования – 4 балла.

Критерии оценивания публичного выступления (защита реферата): логичность построения выступления; грамотность речи и владение профессиональной терминологией; обоснованность выводов; умение отвечать на вопросы; поведение при защите работы (манера говорить, отстаивать свою точку зрения, привлекать внимание к важным моментам в докладе или ответах на вопросы и т.д.) соблюдение требований к объёму доклада – 10 баллов.

Критерии оценивания презентации: дизайн и мультимедиа – эффекты, содержание – 4 балла.

Всего – 25 баллов.

Оценка «зачтено»

Оценка «зачтено» – реферат полностью соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 23-25 баллов.

Критерии оценивания реферата: актуальность темы обоснована, сформулирован новый аспект рассмотрения проблемы, присутствует новизна и самостоятельность в постановке проблемы, анализируемый материал систематизирован и структурирован, широкий диапазон и качество (уровень) используемого информационного пространства (привлечены различные источники научной информации), прослеживается наличие авторской позиции и самостоятельной интерпретации описываемых в реферате фактов и проблем.

Степень раскрытия сущности вопроса - содержание реферата соответствует теме, продемонстрирована полнота и глубина знаний по теме, присутствует личная оценка (вывод), объяснены альтернативные взгляды на рассматриваемую проблему и обосновано сбалансированное заключение; представлен критический анализ использованной литературы (использование современной научной литературы).

Соблюдение требований к оформлению – текст оформлен в соответствии с методическими требованиями и ГОСТом, в работе соблюдены правила русской орфографии и пунктуации, выдержана стилистическая культура научного текста, четкое и полное определение рассматриваемых понятий (категорий), приводятся соответствующие примеры в строгом соответствии с рассматриваемой проблемой, соблюдена корректность при цитировании источников.

Критерии оценивания презентации: цвет фона гармонирует с цветом текста, всё отлично читается, использовано 3 цвета шрифта, все страницы выдержаны в едином стиле, гиперссылки выделены и имеют разное оформление до и после посещения кадра, анимация присутствует только в тех местах, где она уместна и усиливает эффект восприятия текстовой части информации, звуковой фон соответствует единой концепции и усиливает эффект восприятия текстовой части информации, размер шрифта оптимальный, все ссылки работают, содержание является строго научным, иллюстрации (графические, музыкальные, видео) усиливают эффект восприятия текстовой части информации, орфографические, пунктуационные, стилистические ошибки отсутствуют, наборы числовых данных проиллюстрированы графиками и диаграммами в наиболее адекватной форме, информация является актуальной и современной, ключевые слова в тексте выделены.

Критерии оценивания публичного выступления: выступление логично построено, выводы аргументированы, свободное владение профессиональной терминологией, в речи отсутствуют орфоэпические, лексические, грамматические и синтаксические ошибки, дает полные и исчерпывающие ответы на вопросы, соблюдены этические нормы поведения при защите работы, владеет различными способами привлечения и удержания внимания и интереса аудитории к сообщению, соблюдены требования к объёму доклада.

Оценка «зачтено» - реферат в основном соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 18-22 баллов.

Критерии оценивания реферата: актуальность темы обоснована, сформулирован новый аспект рассмотрения проблемы, анализируемый материал систематизирован и структурирован, представлен достаточный диапазон используемого информационного пространства (привлечены несколько источников научной информации), прослеживается наличие авторской позиции в реферате при отборе фактов и проблем.

Степень раскрытия сущности вопроса - содержание реферата соответствует теме, продемонстрирована достаточная осведомленность знаний по теме, присутствует личная оценка (вывод), объяснены 2-3 взгляда на рассматриваемую проблему и обосновано заключение; представлен критический обзор использованной литературы (использование современной научной литературы).

Соблюдение требований к оформлению – текст оформлен в соответствии с методическими требованиями и ГОСТом, в работе имеются незначительные ошибки правил русской орфографии и пунктуации, выдержана стилистическая культура научного текста, четкое определение рассматриваемых понятий (категорий), приводятся соответствующие примеры в строгом соответствии с рассматриваемой проблемой, соблюдена корректность при цитировании источников.

Критерии оценивания презентации: цвет фона хорошо соответствует цвету текста, всё можно прочесть, использовано 3 цвета шрифта, 1-2 страницы имеют свой стиль оформления, отличный от общего, гиперссылки выделены и имеют разное оформление до и после посещения кадра, анимация присутствует только в тех местах, где она уместна, звуковой фон соответствует единой концепции и привлекает внимание зрителей в нужных местах - именно к информации, размер шрифта оптимальный, все ссылки работают, содержание в целом является научным, иллюстрации (графические, музыкальные, видео) соответствуют тексту, орфографические, пунктуационные, стилистические ошибки практически отсутствуют, наборы числовых данных проиллюстрированы графиками и диаграммами, информация является актуальной и современной, ключевые слова в тексте выделены

Критерии оценивания публичного выступления : выступление логично построено, выводы аргументированы, испытывает незначительные затруднения при использовании профессиональной терминологии, в речи допускает в незначительном количестве орфоэпические, лексические, грамматические и синтаксические ошибки, дает полные и исчерпывающие ответы на вопросы, соблюдены этические нормы поведения при защите

работы, владеет ограниченным набором способов привлечения внимания аудитории к сообщению, соблюдены требования к объёму доклада.

Оценка «зачтено» - реферат частично соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 13-17 баллов.

Критерии оценивания реферата: актуальность темы обоснована, сформулирован новый аспект рассмотрения проблемы, анализируемый материал систематизирован и структурирован, представлен достаточный диапазон используемого информационного пространства (привлечены несколько источников научной информации), прослеживается наличие авторской позиции в реферате при отборе фактов и проблем.

Степень раскрытия сущности вопроса - содержание реферата соответствует теме, продемонстрирована достаточная осведомленность знаний по теме, присутствует личная оценка (вывод), объяснены 2-3 взгляда на рассматриваемую проблему и обосновано заключение; представлен критический обзор использованной литературы (использование современной научной литературы).

Соблюдение требований к оформлению – оформление текста частично не соответствует методическими требованиями и ГОСТу, в работе имеются ошибки правил русской орфографии и пунктуации, в целом выдержана стилистическая культура научного текста, четкое определение рассматриваемых понятий (категорий), частично не соблюдена корректность при цитировании источников.

Критерии оценивания презентации: цвет фона плохо соответствует цвету текста, использовано более 4 цветов шрифта, некоторые страницы имеют свой стиль оформления, гиперссылки выделены, анимация дозирована, звуковой фон не соответствует единой концепции, но не носит отвлекающий характер, размер шрифта средний (соответственно, объём информации слишком большой — кадр несколько перегружен), ссылки работают, содержание включает в себя элементы научности, иллюстрации (графические, музыкальные, видео) в определенных случаях соответствуют тексту, есть орфографические, пунктуационные, стилистические ошибки, наборы числовых данных чаще всего проиллюстрированы графиками и диаграммами, информация является актуальной и современной ключевые слова в тексте, чаще всего, выделены.

Критерии оценивания публичного выступления: в выступлении нарушено логическое построение, выводы не аргументированы, испытывает затруднения при использовании профессиональной терминологии, в речи допускает орфоэпические, лексические, грамматические и синтаксические ошибки, дает краткие ответы на вопросы, в целом соблюдены этические нормы поведения при защите работы, соблюдены требования к объёму доклада.

Оценка «не зачтено»

Оценка «не зачтено» - реферат не соответствует предъявляемым требованиям (критериям оценки) – 0-12 баллов.

Критерии оценивания реферата: актуальность темы не обоснована, не сформулирован новый аспект рассмотрения проблемы, анализируемый материал не систематизирован, ограниченный диапазон используемого информационного пространства (привлечен 1 источник научной информации), отсутствует авторская позиция в реферате.

Степень раскрытия сущности вопроса - содержание реферата не соответствует теме, не продемонстрирована осведомленность знаний по теме, отсутствует личная оценка (вывод), представлен 1 позиция рассмотрения проблемы, заключение не обосновано, отсутствует критический обзор использованной литературы.

Соблюдение требований к оформлению – оформление текста не соответствует методическими требованиями и ГОСТу, в работе выполнена с ошибками правил русской орфографии и пунктуации, не выдержана стилистическая культура научного текста, отсутствует четкое определение рассматриваемых понятий (категорий), не соблюдена корректность при цитировании источников.

Критерии оценивания презентации: цвет фона не соответствует цвету текста, использовано более 5 цветов шрифта, каждая страница имеет свой стиль оформления, гиперссылки не выделены, анимация отсутствует (или же презентация перегружена анимацией), звуковой фон не соответствует единой концепции, носит отвлекающий характер, слишком мелкий шрифт (соответственно, объём информации слишком велик — кадр перегружен), не работают отдельные ссылки, содержание не является научным, иллюстрации (графические, музыкальные, видео) не соответствуют тексту, много орфографических, пунктуационных, стилистических ошибок, наборы числовых данных не проиллюстрированы графиками и диаграммами, информация не представляется актуальной и современной, ключевые слова в тексте не выделены

Критерии оценивания публичного выступления: отказывается от защиты или в выступлении нарушено логическое построение, отсутствуют выводы, не использует профессиональную терминологию, в речи допускает значительном количестве орфоэпические, лексические, грамматические и синтаксические ошибки, не отвечает на вопросы, нарушает со этические нормы поведения при защите работы, не соблюдены требования к объёму доклада.

2. Методические рекомендации по написанию эссе

Эссе - это самостоятельная письменная работа на тему, предложенную преподавателем (тема может быть предложена и студентом, но обязательно должна быть согласована с преподавателем). Цель эссе состоит в развитии навыков самостоятельного творческого мышления и письменного изложения собственных мыслей. Писать эссе чрезвычайно полезно, поскольку это позволяет автору научиться четко и грамотно формулировать мысли, структурировать информацию, использовать основные категории анализа, выделять причинно-следственные связи, иллюстрировать понятия соответствующими примерами, аргументировать свои выводы; овладеть научным стилем речи.

Эссе должно содержать: четкое изложение сути поставленной проблемы, включать самостоятельно проведенный анализ этой проблемы с использованием концепций и аналитического инструментария, рассматриваемого в рамках дисциплины, выводы, обобщающие авторскую позицию по поставленной проблеме. В зависимости от специфики дисциплины формы эссе могут значительно дифференцироваться. В некоторых случаях это может быть анализ имеющихся статистических данных по изучаемой проблеме, анализ материалов из средств массовой информации и использованием изучаемых моделей, подробный разбор предложенной задачи с развернутыми мнениями, подбор и детальный анализ примеров, иллюстрирующих проблему и т.д.

Построение эссе

Построение эссе - это ответ на вопрос или раскрытие темы, которое основано на классической системе доказательств.

Структура эссе

1. *Титульный лист* (заполняется по единой форме);
2. *Введение* - суть и обоснование выбора данной темы, состоит из ряда компонентов, связанных логически и стилистически.

На этом этапе очень важно правильно *сформулировать вопрос, на который вы собираетесь найти ответ в ходе своего исследования.*

При работе над Введением могут помочь ответы на следующие вопросы: «Надо ли давать определения терминам, прозвучавшим в теме эссе?», «Почему тема, которую я раскрываю, является важной в настоящий момент?», «Какие понятия будут вовлечены в мои рассуждения по теме?», «Могу ли я разделить тему на несколько более мелких подтем?».

3. *Основная часть* - теоретические основы выбранной проблемы и изложение основного вопроса.

Данная часть предполагает развитие аргументации и анализа, а также обоснование их, исходя из имеющихся данных, других аргументов и позиций по этому вопросу. В этом заключается основное содержание эссе и это представляет собой главную трудность. Поэтому важное значение имеют подзаголовки, на основе которых осуществляется структурирование аргументации; именно здесь необходимо обосновать (логически, используя данные или строгие рассуждения) предлагаемую аргументацию/анализ. Там, где это необходимо, в качестве аналитического инструмента можно использовать графики, диаграммы и таблицы.

В зависимости от поставленного вопроса анализ проводится на основе следующих категорий:

Причина - следствие, общее - особенное, форма - содержание, часть - целое, постоянство - изменчивость.

В процессе построения эссе необходимо помнить, что один параграф должен содержать только одно утверждение и соответствующее доказательство, подкрепленное графическим и иллюстративным материалом. Следовательно, наполняя содержанием разделы аргументацией (соответствующей подзаголовкам), необходимо в пределах параграфа ограничить себя рассмотрением одной главной мысли.

Хорошо проверенный (и для большинства — совершенно необходимый) способ построения любого эссе - использование подзаголовков для обозначения ключевых моментов аргументированного изложения: это помогает посмотреть на то, что предполагается сделать (и ответить на вопрос, хорош ли замысел). Такой подход поможет следовать точно определенной цели в данном исследовании. Эффективное использование подзаголовков - не только обозначение основных пунктов, которые необходимо осветить. Их последовательность может также свидетельствовать о наличии или отсутствии логичности в освещении темы.

4. *Заключение* - обобщения и аргументированные выводы по теме с указанием области ее применения и т.д. Подытоживает эссе или еще раз вносит пояснения, подкрепляет смысл и значение изложенного в основной части. Методы, рекомендуемые для составления заключения: повторение, иллюстрация, цитата, впечатляющее утверждение. Заключение может содержать такой очень важный, дополняющий эссе элемент, как указание на применение (импликацию) исследования, не исключая взаимосвязи с другими проблемами.

Структура аппарата доказательств, необходимых для написания эссе

Доказательство - это совокупность логических приемов обоснования истинности какого-либо суждения с помощью других истинных и связанных с ним суждений. Оно связано с убеждением, но не тождественно ему: аргументация или доказательство должны основываться на данных науки и общественно-исторической практики, убеждения же могут быть основаны на предрассудках, неосведомленности людей в вопросах экономики и политики, видимости доказательности. Другими словами, доказательство или аргументация - это рассуждение, использующее факты, истинные суждения, научные данные и убеждающее нас в истинности того, о чем идет речь.

Структура любого доказательства включает в себя три составляющие: тезис, аргументы и выводы или оценочные суждения.

Тезис - это положение (суждение), которое требуется доказать. *Аргументы* - это категории, которыми пользуются при доказательстве истинности тезиса. *Вывод* - это мнение, основанное на анализе фактов. *Оценочные суждения* - это мнения, основанные на наших убеждениях, верованиях или взглядах. *Аргументы* обычно делятся на следующие группы:

1. *Удостоверенные факты* — фактический материал (или статистические данные).
2. *Определения* в процессе аргументации используются как описание понятий, связанных с тезисом.
3. *Законы* науки и ранее доказанные теоремы тоже могут использоваться как аргументы доказательства.

Требования к фактическим данным и другим источникам

При написании эссе чрезвычайно важно то, как используются эмпирические данные и другие источники (особенно качество чтения). Все (фактические) данные соотносятся с конкретным временем и местом, поэтому прежде, чем их использовать,

необходимо убедиться в том, что они соответствуют необходимому для исследований времени и месту. Соответствующая спецификация данных по времени и месту — один из способов, который может предотвратить чрезмерное обобщение, результатом которого может, например, стать предположение о том, что все страны по некоторым важным аспектам одинаковы (если вы так полагаете, тогда это должно быть доказано, а не быть голословным утверждением).

Всегда можно избежать чрезмерного обобщения, если помнить, что в рамках эссе используемые данные являются иллюстративным материалом, а не заключительным актом, т.е. они подтверждают аргументы и рассуждения и свидетельствуют о том, что автор умеет использовать данные должным образом. Нельзя забывать также, что данные, касающиеся спорных вопросов, всегда подвергаются сомнению. От автора не ждут определенного или окончательного ответа. Необходимо понять сущность фактического материала, связанного с этим вопросом (соответствующие индикаторы? насколько надежны данные для построения таких индикаторов? к какому заключению можно прийти на основании имеющихся данных и индикаторов относительно причин и следствий? и т.д.), и продемонстрировать это в эссе. Нельзя ссылаться на работы, которые автор эссе не читал сам.

Как подготовить и написать эссе?

Качество любого эссе зависит от трех взаимосвязанных составляющих, таких как:

1. Исходный материал, который будет использован (конспекты прочитанной литературы, лекций, записи результатов дискуссий, собственные соображения и накопленный опыт по данной проблеме).

2. Качество обработки имеющегося исходного материала (его организация, аргументация и доводы).

3. Аргументация (насколько точно она соотносится с поднятыми в эссе проблемами).

Процесс написания эссе можно разбить на несколько стадий: обдумывание - планирование - написание - проверка - правка.

Планирование - определение цели, основных идей, источников информации, сроков окончания и представления работы.

Цель должна определять действия.

Идеи, как и цели, могут быть конкретными и общими, более абстрактными. Мысли, чувства, взгляды и представления могут быть выражены в форме аналогий, ассоциации, предположений, рассуждений, суждений, аргументов, доводов и т.д.

Аналогии - выявление идеи и создание представлений, связь элементов значений.

Ассоциации - отражение взаимосвязей предметов и явлений действительности в форме закономерной связи между нервно - психическими явлениями (в ответ на тот или иной словесный стимул выдать «первую пришедшую в голову» реакцию).

Предположения - утверждение, не подтвержденное никакими доказательствами.

Рассуждения - формулировка и доказательство мнений.

Аргументация - ряд связанных между собой суждений, которые высказываются для того, чтобы убедить читателя (слушателя) в верности (истинности) тезиса, точки зрения, позиции.

Суждение - фраза или предложение, для которого имеет смысл вопрос: истинно или ложно?

Доводы - обоснование того, что заключение верно абсолютно или с какой-либо долей вероятности. В качестве доводов используются факты, ссылки на авторитеты, заведомо истинные суждения (законы, аксиомы и т.п.), доказательства (прямые, косвенные, «от противного», «методом исключения») и т.д.

Перечень, который получится в результате перечисления идей, поможет определить, какие из них нуждаются в особенной аргументации.

Источники. Тема эссе подскажет, где искать нужный материал. Обычно пользуются библиотекой, Интернет-ресурсами, словарями, справочниками. Пересмотр означает редактирование текста с ориентацией на качество и эффективность.

Качество текста складывается из четырех основных компонентов: ясности мысли, внятности, грамотности и корректности.

Мысль - это содержание написанного. Необходимо четко и ясно формулировать идеи, которые хотите выразить, в противном случае вам не удастся донести эти идеи и сведения до окружающих.

Внятность - это доступность текста для понимания. Легче всего ее можно достичь, пользуясь логично и последовательно тщательно выбранными словами, фразами и взаимосвязанными абзацами, раскрывающими тему.

Грамотность отражает соблюдение норм грамматики и правописания. Если в чем-то сомневаетесь, загляните в учебник, справьтесь в словаре или руководстве по стилистике или дайте прочитать написанное человеку, чья манера писать вам нравится.

Корректность — это стиль написанного. Стиль определяется жанром, структурой работы, целями, которые ставит перед собой пишущий, читателями, к которым он обращается.

3. Методические рекомендации по написанию реферата статьи

Реферирование представляет собой интеллектуальный творческий процесс, включающий осмысление, аналитико-синтетическое преобразование информации и создание нового документа - реферата, обладающего специфической языково-стилистической формой.

Рефератом статьи (далее - реферат) называется текст, передающий основную информацию подлинника в свернутом виде и составленный в результате ее смысловой переработки².

Основными функциями рефератов являются следующие: информативная, поисковая, индикативная, справочная, сигнальная, адресная, коммуникативная.

Информативная функция. Поскольку реферат является кратким изложением основного содержания первичного документа, главная его задача состоит в том, чтобы передавать фактографическую информацию.

Отсюда информативность является наиболее существенной и отличительной чертой реферата.

Поисковая и справочная функции. Как средство передачи информации реферат нередко заменяет чтение первичного документа. Обращаясь к рефератам, пользователь осуществляет по ним непосредственный поиск информации, причем информации фактографической. В этом проявляется поисковая функция реферата, а также функция справочная, поскольку извлекаемая из реферата информация во многом представляет справочный интерес.

Индикативная функция. Реферат должен характеризовать оригинальный материал не только содержательно, но и описательно. Путем описания обычно даются дополнительные характеристики первичного материала: его вид (книга, статья), наличие в нем иллюстраций и т.д.

Кроме того, в реферате иногда приходится ограничиваться лишь названием или перечислением отдельных вопросов содержания. Это еще одно свойство реферата, которое принято называть индикативностью.

Адресная функция. Точным библиографическим описанием первичного документа одновременно достигается то, что реферат способен выполнять адресную функцию, без чего бессмысленен документальный информационный поиск.

Сигнальная функция. Эта функция реферата проявляется, когда осуществляется оперативное информирование с помощью авторских рефератов о планах выпуска литературы, а также о существовании неопубликованных, в том числе депонированных работ.

Диапазон использования рефератов очень широк. Они применяются как в индивидуальном, так и в коллективном информационном обеспечении, проводимом в интересах научно-исследовательских работ, учебного процесса и т.д. Они же являются средством международного обмена информацией и выполняют научно-коммуникативные функции в интернациональном масштабе.

Являясь наиболее экономным средством ознакомления с первоисточником, реферат должен отразить все существенные моменты последнего и особо выделить основную мысль автора. Многообразные функции реферата в системе научных коммуникаций можно объединить в следующие основные группы: информативные, поисковые, коммуникативные. Поскольку реферат передает в сжатом виде текст первоисточника, он позволяет специалисту либо получить релевантную информацию, либо сделать вывод о том, что обращаться к первоисточнику нет необходимости.

Существует три основных способа изложения информации в реферате.

Экстрагирование - представление информации первоисточника в реферате. Эта методика достаточно проста: референт отмечает предложения, которые затем полностью или с незначительным перефразированием переносятся в реферат-экстракт.

Перефразирование - наиболее распространенный способ реферативного изложения. Здесь имеет место частичное текстуальное совпадение с первоисточником. Перефразирование предполагает не использование значительной части сведений оригинала, а перестройку его смысловой и синтаксической структуры. Перестройка текста достигается за счет таких операций, как замещение (одни фрагменты текста заменяются другими), совмещения (объединяются несколько предложений в одно) и обобщение.

Интерпретация - это способ реферативного изложения, когда содержание первоисточника может раскрываться либо в той же последовательности, либо на основе обобщенного представления о нем. Разновидностью интерпретированных рефератов могут быть авторефераты диссертаций, тезисы докладов научных конференций и совещаний.

Для качественной подготовки реферата необходимо владеть основными приемами анализа и синтеза, знать основные требования, предъявляемые к рефератам, их структурные и функциональные особенности.

Процесс реферирования делится на пять основных этапов:

1. Определение способа охвата первоисточника, который в данном конкретном случае наиболее целесообразен, для реферирования (общее, фрагментное, аспектное и т.д.).
2. Беглое ознакомительное чтение, когда референт решает вопрос о научно-практической значимости и информационной новизне первоисточника. Анализ его вида позволяет осуществить выбор аспектной схемы изложения реферата.
3. Конструирование текста реферата, которое осуществляется с использованием приемов перефразирования, обобщения, абстрагирования и т.д. Очень редко предложения или фрагменты оригинала используются без изменения. Запись полученных в результате синтеза конструкций осуществляется в последовательности, соответствующей разработанной схеме или плану.
4. Критический анализ полученного текста с точки зрения потребителя реферата.
5. Оформление и редактирование, которые являются заключительным этапом подготовки реферата.

Все, что в первичном документе не заслуживает внимания потребителя реферата, должно быть опущено. Так, в реферат не включаются:

- общие выводы, не вытекающие из полученных результатов;
- информация, не понятная без обращения к первоисточнику;
- общеизвестные сведения;
- второстепенные детали, избыточные рассуждения;
- исторические справки;
- детальные описания экспериментов и методик;
- сведения о ранее опубликованных документах и т. д.

Приемы составления реферата позволяют обеспечить соблюдение основных методических принципов реферирования: адекватности, информативности, краткости и достоверности.

Хотя реферат по содержанию зависит от первоисточника, он представляет собой новый, самостоятельный документ. Общими требованиями к языку реферата являются точность, краткость, ясность, доступность.

По своим языковым и стилистическим средствам реферат отличается от первоисточника, поскольку референт использует иные термины и строит предложения в соответствии со стилем реферата. Наряду с сообщением могут использоваться перифразы. Вместе с тем в ряде случаев стилистика реферата может совпадать с первоисточником, что особенно характерно для расширенных рефератов.

Изложение реферата должно обеспечивать наибольшую семантическую адекватность, семантическую эквивалентность, краткость и логическую последовательность. Для этого необходимы определенные лексические и грамматические средства. Адекватность и эквивалентность достигаются за счет правильного употребления терминов, краткость - за счет экономной структуры предложений и использования терминологической лексики.

Быстрое и адекватное восприятие реферата обеспечивается употреблением простых законченных предложений, имеющих правильную грамматическую форму. Громоздкие предложения затрудняют понимание реферата, поэтому сложные предложения, как правило, расчленяются на ряд простых при сохранении логических взаимоотношений между ними путем замены соединительных слов, например, местоимениями.

Широко используются неопределенно-личные предложения без подлежащего. Они концентрируют внимание читающего только на факте, усиливая тем самым информационно-справочную значимость реферата.

Реферату, как одному из жанров научного стиля, присущи те же семантико-структурные особенности, что и научному стилю в целом: объективность, однозначность, логичность изложения, безличная манера повествования, широкое использование научных терминов, абстрактной лексики и т.д. В то же время этот жанр имеет и свою специфику стиля: фактографичность (констатация фактов), обобщенно-отвлеченный характер изложения, предельная краткость, подчеркнутая логичность, стандартизация языкового выражения.

Рефераты делятся на информативные (реферат-конспект), индикативные, указательные (реферат-резюме) и обзорные (реферат-обзор)³. В основу их классификации положена степень аналитико-синтетической переработки источника.

Информативные рефераты включают в себя изложение (в обобщенном виде) всех основных проблем, изложенных в первоисточнике, их аргументацию, основные результаты и выводы, имеющие теоретическую и практическую ценность.

Индикативные рефераты указывают только на основные моменты содержания первоисточника. Их также называют реферативной аннотацией.

Научные рефераты отражают смысловую сторону образно-тематического содержания. В его основе лежат такие мыслительные операции, как обобщение и абстракция.

Реферат-резюме направлен на перечисление основных проблем источника без содержания доказательств.

Реферат, независимо от его типа, имеет единую структуру:

- название реферируемой работы (или выходные данные);
- композиция реферируемой работы;
- главная мысль реферируемого материала;
- изложение содержания;
- выводы автора по реферируемому материалу.

Обычно в самом первоисточнике главная мысль становится ясной лишь после прочтения всего материала, в реферате же с нее начинается изложение содержания, она предшествует всем выводам и доказательствам. Такая последовательность изложения необходима для того, чтобы с самого начала сориентировать читателя относительно основного содержания источника и его перспективной ценности. Выявление главной мысли источника становится весьма ответственным делом референта и требует от него вдумчивого отношения к реферируемому материалу. Иногда эта главная мысль самим автором даже не формулируется, а лишь подразумевается. Референту необходимо суметь сжато ее сформулировать, не внося своих комментариев.

Содержание реферируемого материала излагается в последовательности первоисточника по главам, разделам, параграфам. Обычно дается формулировка вопроса, приводится вывод по этому вопросу и необходимая цепь доказательств в их логической последовательности.

Следует иметь в виду, что иногда выводы автора не вполне соответствуют главной мысли первоисточника, так как могут быть продиктованы факторами, выходящими за пределы излагаемого материала. Но в большинстве случаев выводы автора вытекают из главной мысли, выявление которой и помогает их понять.

Перечень типичных смысловых частей информационного реферата и используемых в каждой из них типичных языковых средств представлен в таблице 1.

Таблица 1

Перечень типичных смысловых частей информационного реферата и используемых в каждой из них типичных языковых средств

Смысловые части реферата	Используемые языковые средства
1. Название реферируемой работы (или выходные данные)	- В. Вильсон. Наука государственного управления // Классики теории государственного управления: американская школа. Под ред. ДЖ. Шафритца, А. Хайда. – М. : Изд-во МГУ, 2003. – с. 24-42.; - Статья называется (носит название, озаглавлена)
2. Композиция реферируемой работы	- Статья <ul style="list-style-type: none"> • состоит из..... • делится на • начинается с..... • кончается (чем?).....; - В статье можно выделить две части.....
3. Проблематика и основные положения работы	- Статья <ul style="list-style-type: none"> • посвящена теме (проблеме, вопросу) • представляет собой анализ (обзор, описание, обобщение, изложение) - Автор статьи

	<ul style="list-style-type: none"> • ставит (рассматривает, освещает, поднимает, затрагивает) следующие вопросы (проблемы) • особо останавливается (на чем?) • показывает значение (чего?) • раскрывает сущность (чего?) • обращает внимание (на что?) • уделяет внимание (чему?) • касается (чего?) <p>- В статье</p> <ul style="list-style-type: none"> • рассматривается (что?) • анализируется (что?) • делается анализ (обзор, описание, обобщение, изложение) (чего?) • раскрывается, освещается вопрос... • обобщается (что?) • отмечается важность (чего?) • касается (чего?)..... <p>- В статье</p> <ul style="list-style-type: none"> • показано (что?) • уделено большое внимание (чему?) • выявлено (что?) • уточнено (что?)
4. Аргументация основных положений работы	<p>- Автор</p> <ul style="list-style-type: none"> • приводит примеры (факты, цифры, данные) • иллюстрирует это положение • подтверждает (доказывает, аргументирует) свою точку зрения примерами (данными)... <p>- в подтверждение своей точки зрения автор приводит доказательства (аргументы, ряд доказательств, примеры, иллюстрации, данные, результаты наблюдений)...</p> <p>- Для доказательств своих положений автор описывает</p> <ul style="list-style-type: none"> • эксперимент • в ходе эксперимента автор привлекал ...
5. Выводы, заключения	<ul style="list-style-type: none"> • выполненные исследования показывают... • приведенные наблюдения (полученные данные) приводят к выводу (позволяют сделать выводы).. • из сказанного можно сделать вывод, что • анализ результатов свидетельствует ... <p>- На основании проведенных наблюдений (полученных данных, анализ результатов)</p> <ul style="list-style-type: none"> • был сделан вывод (можно сделать заключение) • автор приводит выводы

Реферат может содержать комментарий референта, только в том случае, если референт является достаточно компетентным в данном вопросе и может вынести квалифицированное суждение о реферируемом материале. В комментарий входят критическая характеристика первоисточника, актуальность освещенных в нем вопросов, суждение об эффективности предложенных решений, указание, на кого рассчитан реферируемый материал.

Комментарий реферата может содержать оценку тех или иных положений, высказываемых автором реферируемой работы. Эта оценка чаще всего выражает согласие или несогласие с точкой зрения автора. Языковые средства, которые используются при этом, рассмотрены в таблице 2.

Таблица 2

Языковые средства, используемых при оценке те положений, высказываемых автором реферируемой работы

Смысловые части комментария	Используемые языковые средства
Смысловые части комментария	<p>- Автор</p> <ul style="list-style-type: none"> • справедливо указывает

	<ul style="list-style-type: none"> • правильно подходит к анализу (оценке) • убедительно доказывает • отстаивает свою точку зрения • критически относится к работам предшественников <p>- Мы</p> <ul style="list-style-type: none"> • разделяем точку зрения (мнения, оценку) автора • придерживаемся подобного же мнения ... • критически относимся к работам предшественников <p>- Можно согласиться с автором, что</p> <p>- Следует признать достоинства такого подхода к решению</p>
Несогласие (отрицательная оценка)	<p>- Автор</p> <ul style="list-style-type: none"> • не раскрывает содержания (противоречий, разных точек зрения) ... • противоречит себе (известным фактам) • игнорирует общеизвестные факты • упускает из вида • не критически относится к высказанному положению • не подтверждает сказанное примерами.... <p>- Мы</p> <ul style="list-style-type: none"> • придерживаемся другой точки зрения (другого, противоположного мнения) • не можем согласиться (с чем?) ... • трудно согласиться с автором (с таким подходом к решению проблемы, вопроса, задачи) • можно выразить сомнение в том, что • дискуссивно (сомнительно, спорно) , что • к недостаткам работы можно отнести

В реферате могут быть использованы цитаты из реферируемой работы. Они всегда ставятся в кавычки. Следует различать три вида цитирования, при этом знаки препинания ставятся, как в предложениях с прямой речью.

1. Цитата стоит после слов составителя реферата. В этом случае после слов составителя реферата ставится двоеточие, а цитата начинается с большой буквы. Например: Автор статьи утверждает: «В нашей стране действительно произошел стремительный рост национального самосознания».

2. Цитата стоит перед словами составителя реферата. В этом случае после цитаты ставится запятая и тире, а слова составителя реферата пишутся с маленькой буквы. Например: «В нашей стране действительно стремительный рост национального самосознания», - утверждает автор статьи.

3. Слова составителя реферата стоят в середине цитаты. В этом случае перед ними и после них ставится точка с запятой. Например: «В нашей стране, - утверждает автор статьи, - действительно стремительный рост национального самосознания».

Цитата непосредственно включается в слова составителя реферата. В этом случае (а он является самым распространенным в реферате) цитата начинается с маленькой буквы. Например: Автор статьи утверждает, что «в нашей стране действительно стремительный рост национального самосознания».

4. Методические рекомендации по решению практико-ориентированных заданий

Практико-ориентированные задания - метод анализа ситуаций. Суть его заключается в том, что студентам предлагают осмыслить реальную жизненную ситуацию, описание которой одновременно отражает не только какую-либо практическую проблему, но и актуализирует определенный комплекс знаний, который необходимо усвоить при разрешении данной проблемы. При этом сама проблема не имеет однозначных решений.

Использование метода практико-ориентированного задания как образовательной технологии профессионально-ориентированного обучения представляет собой сложный процесс, плохо поддающийся алгоритмизации⁴. Формально можно выделить следующие этапы:

- ознакомление студентов с текстом;
- анализ практико-ориентированного задания;
- организация обсуждения практико-ориентированного задания, дискуссии, презентации;
- оценивание участников дискуссии;
- подведение итогов дискуссии.

Ознакомление студентов с текстом практико-ориентированного задания и последующий анализ практико-ориентированного задания чаще всего осуществляются за несколько дней до его обсуждения и реализуются как самостоятельная работа студентов; при этом время, отводимое на подготовку, определяется видом практико-ориентированного задания, его объемом и сложностью.

Общая схема работы с практико-ориентированное заданием на данном этапе может быть представлена следующим образом: в первую очередь следует выявить ключевые проблемы практико-ориентированного задания и понять, какие именно из представленных данных важны для решения; войти в ситуационный контекст практико-ориентированного задания, определить, кто его главные действующие лица, отобрать факты и понятия, необходимые для анализа, понять, какие трудности могут возникнуть при решении задачи; следующим этапом является выбор метода исследования.

Знакомство с небольшими практико-ориентированными заданиями и их обсуждение может быть организовано непосредственно на занятиях. Принципиально важным в этом случае является то, чтобы часть теоретического курса, на которой базируется практико-ориентированное задание, была бы прочитана и проработана студентами.

Максимальная польза из работы над практико-ориентированными заданиями будет извлечена в том случае, если аспиранты при предварительном знакомстве с ними будут придерживаться систематического подхода к их анализу, основные шаги которого представлены ниже:

1. Выпишите из соответствующих разделов учебной дисциплины ключевые идеи, для того, чтобы освежить в памяти теоретические концепции и подходы, которые Вам предстоит использовать при анализе практико-ориентированного задания.

2. Бегло прочтите практико-ориентированное задание, чтобы составить о нем общее представление.

3. Внимательно прочтите вопросы к практико-ориентированному заданию и убедитесь в том, что Вы хорошо поняли, что Вас просят сделать.

4. Вновь прочтите текст практико-ориентированного задания, внимательно фиксируя все факторы или проблемы, имеющие отношение к поставленным вопросам.

5. Прикиньте, какие идеи и концепции соотносятся с проблемами, которые Вам предлагается рассмотреть при работе с практико-ориентированным заданием.

Организация обсуждения практико-ориентированного задания предполагает формулирование перед студентами вопросов, включение их в дискуссию. Вопросы обычно подготавливаются заранее и предлагают студентам вместе с текстом практико-ориентированного задания. При разборе учебной ситуации преподаватель может занимать активную или пассивную позицию, иногда он «дирижирует» разбором, а иногда ограничивается подведением итогов дискуссии.

Организация обсуждения практико-ориентированных заданий обычно основывается на двух методах. Первый из них носит название традиционного Гарвардского метода - открытая дискуссия. Альтернативным методом является метод, связанный с индивидуальным или групповым опросом, в ходе которого аспиранты делают формальную устную оценку ситуации и предлагают анализ представленного практико-ориентированного задания, свои решения и рекомендации, т.е. делают презентацию. Этот метод позволяет некоторым студентам минимизировать их учебные усилия, поскольку каждый аспирант опрашивается один-два раза за занятие. Метод развивает у студентов коммуникативные навыки, учит их четко выражать свои мысли. Однако, этот метод менее динамичен, чем Гарвардский метод. В открытой дискуссии организация и контроль участников более сложен.

Дискуссия занимает центральное место в методе. Ее целесообразно использовать в том случае, когда аспиранты обладают значительной степенью зрелости и самостоятельности мышления, умеют аргументировать, доказывать и обосновывать свою точку зрения. Важнейшей характеристикой дискуссии является уровень ее компетентности, который складывается из компетентности ее участников. Неподготовленность студентов к дискуссии делает ее формальной, превращает в процесс вытаскивания ими информации у преподавателя, а не самостоятельное ее добывание.

Особое место в организации дискуссии при обсуждении и анализе практико-ориентированного задания принадлежит использованию метода генерации идей, получившего название «мозговой атаки» или «мозгового штурма».

Метод «мозговой атаки» или «мозгового штурма» был предложен в 30-х годах прошлого столетия А. Осборном как групповой метод решения проблем. К концу XX столетия этот метод приобрел особую популярность в практике управления и обучения не только как самостоятельный метод, но и как использование в процессе деятельности с целью усиления ее продуктивности. В процессе обучения «мозговая атака» выступает в

качестве важнейшего средства развития творческой активности студентов. «Мозговая атака» включает в себя три фазы.

Первая фаза представляет собой вхождение в психологическую раскованность, отказ от стереотипности, страха показаться смешным и неудачником; достигается созданием благоприятной психологической обстановки и взаимного доверия, когда идеи теряют авторство, становятся общими. Основная задача этой фазы - успокоиться и расковаться.

Вторая фаза - это собственно атака; задача этой фазы - породить поток, лавину идей. «Мозговая атака» в этой фазе осуществляется по следующим принципам:

- есть идея, - говорю, нет идеи, - не молчу;
- поощряется самое необузданное ассоциирование, чем более дикой покажется идея, тем лучше;
- количество предложенных идей должно быть как можно большим;
- высказанные идеи разрешается заимствовать и как угодно комбинировать, а также видоизменять и улучшать;
- исключается критика, можно высказывать любые мысли без боязни, что их признают плохими, критикующих лишают слова;
- не имеют никакого значения социальные статусы участников; это абсолютная демократия и одновременно авторитаризм сумасшедшей идеи;
- все идеи записываются в протокольный список идей;
- время высказываний - не более 1-2 минут.

Третья фаза представляет собой творческий анализ идей с целью поиска конструктивного решения проблемы по следующим правилам:

- анализировать все идеи без дискриминации какой-либо из них;
- найти место идее в системе и найти систему под идею;
- не умножать сущностей без надобности;
- не должна нарушаться красота и изящество полученного результата;
- должно быть принципиально новое видение;
- ищи «жемчужину в навозе».

В методе мозговая атака применяется при возникновении у группы реальных затруднений в осмыслении ситуации, является средством повышения активности студентов. В этом смысле мозговая атака представляется не как инструмент поиска новых решений, хотя и такая ее роль не исключена, а как своеобразное «подталкивание» к познавательной активности.

Презентация, или представление результатов анализа практико-ориентированного задания, выступает очень важным аспектом метода *case-study*. Умение публично представить интеллектуальный продукт, хорошо его рекламировать, показать его достоинства и возможные направления эффективного использования, а также выстоять под шквалом критики, является очень ценным интегральным качеством современного специалиста. Презентация оттачивает многие глубинные качества личности: волю, убежденность, целенаправленность, достоинство и т.п.; она вырабатывает навыки публичного общения, формирования своего собственного имиджа.

Публичная (устная) презентация предполагает представление решений практико-ориентированного задания группе, она максимально вырабатывает навыки публичной деятельности и участия в дискуссии. Устная презентация обладает свойством кратковременного воздействия на студентов и, поэтому, трудна для восприятия и запоминания. Степень подготовленности выступающего проявляется в спровоцированной им дискуссии: для этого необязательно делать все заявления очевидными и неопровержимыми. Такая подача материала при анализе практико-ориентированного задания может послужить началом дискуссии. При устной презентации необходимо учитывать эмоциональный настрой выступающего: отношение и эмоции говорящего

вносят существенный вклад в сообщение. Одним из преимуществ публичной (устной) презентации является ее гибкость. Оратор может откликаться на изменения окружающей обстановки, адаптировать свой стиль и материал, чувствуя настроение аудитории.

Непубличная презентация менее эффективна, но обучающая роль ее весьма велика. Чаще всего непубличная презентация выступает в виде подготовки отчета по выполнению задания, при этом стимулируются такие качества, как умение подготовить текст, точно и аккуратно составить отчет, не допустить ошибки в расчетах и т.д. Подготовка письменного анализа практико-ориентированного задания аналогична подготовке устного, с той разницей, что письменные отчеты-презентации обычно более структурированы и детализированы. Основное правило письменного анализа практико-ориентированного задания заключается в том, чтобы избежать простого повторения информации из текста, информация должна быть представлена в переработанном виде. Самым важным при этом является собственный анализ представленного материала, его соответствующая интерпретация и сделанные предложения. Письменный отчет - презентация может сдаваться по истечении некоторого времени после устной презентации, что позволяет студентам более тщательно проанализировать всю информацию, полученную в ходе дискуссии.

Как письменная, так и устная презентация результатов анализа практико-ориентированного задания может быть групповая и индивидуальная. Отчет может быть индивидуальным или групповым в зависимости от сложности и объема задания. Индивидуальная презентация формирует ответственность, собранность, волю; групповая - аналитические способности, умение обобщать материал, системно видеть проект.

Оценивание участников дискуссии является важнейшей проблемой обучения посредством метода практико-ориентированного задания. При этом выделяются следующие требования к оцениванию:

- объективность - создание условий, в которых бы максимально точно выявлялись знания обучаемых, предъявление к ним единых требований, справедливое отношение к каждому;
- обоснованность оценок - их аргументация;
- систематичность - важнейший психологический фактор, организующий и дисциплинирующий студентов, формирующий настойчивость и устремленность в достижении цели;
- всесторонность и оптимальность.

Оценивание участников дискуссии предполагает оценивание не столько набора определенных знаний, сколько умения студентов анализировать конкретную ситуацию, принимать решение, логически мыслить.

Следует отметить, что оценивается содержательная активность студента в дискуссии или публичной (устной) презентации, которая включает в себя следующие составляющие:

- выступление, которое характеризует попытку серьезного предварительного анализа (правильность предложений, подготовленность, аргументированность и т.д.);
- обращение внимания на определенный круг вопросов, которые требуют углубленного обсуждения;
- владение категориальным аппаратом, стремление давать определения, выявлять содержание понятий;
- демонстрация умения логически мыслить, если точки зрения, высказанные раньше, подытоживаются и приводят к логическим выводам;
- предложение альтернатив, которые раньше оставались без внимания;
- предложение определенного плана действий или плана воплощения решения;

- определение существенных элементов, которые должны учитываться при анализе практико-ориентированного задания;
- заметное участие в обработке количественных данных, проведении расчетов;
- подведение итогов обсуждения.

При оценивании анализа практико-ориентированного задания, данного студентами при непубличной (письменной) презентации учитывается:

- формулировка и анализ большинства проблем, имеющих в практико-ориентированное задание;
 - формулировка собственных выводов на основании информации о практико-ориентированное задание, которые отличаются от выводов других студентов;
 - демонстрация адекватных аналитических методов для обработки информации;
- соответствие приведенных в итоге анализа аргументов ранее выявленным проблемам, сделанным выводам, оценкам и использованным аналитическим методам.

5. Методические рекомендации по составлению тестовых заданий

Требования к составлению тестовых заданий

Тестовое задание (ТЗ) - варьирующаяся по элементам содержания и по трудности единица контрольного материала, сформулированная в утвердительной форме предложения с неизвестным. Подстановка правильного ответа вместо неизвестного компонента превращает задание в истинное высказывание, подстановка неправильного ответа приводит к образованию ложного высказывания, что свидетельствует о незнании студентом данного учебного материала.

Для правильного составления ТЗ необходимо выполнить следующие *требования*:

1. Содержание каждого ТЗ должно охватывать какую-либо одну смысловую единицу, то есть должно оценивать что-то одно.
2. Ориентация ТЗ на получение *однозначного* заключения.
3. Формулировка содержания ТЗ в виде свернутых кратких суждений. Рекомендуемое количество слов в задании не более 15. В тексте не должно быть преднамеренных подсказок и сленга, а также оценочных суждений автора ТЗ. Формулировка ТЗ должна быть в повествовательной форме (не в форме вопроса). По возможности, текст ТЗ не должен содержать сложноподчиненные конструкции, повелительного наклонения («выберите», «вычислите», «укажите» и т.д). Специфический признак (ключевое слово) выносится в начало ТЗ. Не рекомендуется начинать ТЗ с предлога, союза, частицы.
4. Соблюдение единого стиля оформления ТЗ.

Требования к формам ТЗ

ТЗ может быть представлено в одной из четырех стандартизованных форм:

- закрытой (с выбором одного или нескольких заключений);
- открытой;
- на установление правильной последовательности;
- на установление соответствия.

Выбор формы ТЗ зависит от того, какой вид знаний следует проверить. Так, для оценки фактологических знаний (знаний конкретных фактов, названий, имён, дат, понятий) лучше использовать тестовые задания закрытой или открытой формы.

Ассоциативных знаний (знаний о взаимосвязи определений и фактов, авторов и их теорий, сущности и явления, о соотношении между различными предметами, законами, датами) - заданий на установление соответствия. Процессуальных знаний (знаний правильной последовательности различных действий, процессов) - заданий на определение правильной последовательности.

Тестовое задание закрытой формы

Если к заданиям даются готовые ответы на выбор (обычно один правильный и остальные неправильные), то такие задания называются заданиями с выбором одного правильного ответа или с единичным выбором.

При использовании этой формы следует руководствоваться правилом: в каждом задании с выбором одного правильного ответа правильный ответ должен быть.

Помимо этого, бывают задания с выбором нескольких правильных ответов или с множественным выбором. Подобная форма заданий не допускает наличия в общем перечне ответов следующих вариантов: «все ответы верны» или «нет правильного ответа».

Вариантов выбора (дистракторов) должно быть не менее 4 и не более 7. Если дистракторов мало, то возрастает вероятность угадывания правильного ответа, если

слишком много, то делает задание громоздким. Кроме того, дистракторы в большом количестве часто бывают неоднородными, и тестируемый сразу исключает их, что также способствует угадыванию.

Дистракторы должны быть приблизительно одной длины. Не допускается наличие повторяющихся фраз (слов) в дистракторах.

Тестовое задание открытой формы

В заданиях открытой формы готовые ответы с выбором не даются. Требуется сформулированное самим тестируемым заключение. Задания открытой формы имеют вид неполного утверждения, в котором отсутствует один или несколько ключевых элементов. В качестве ключевых элементов могут быть: число, буква, слово или словосочетание. При формулировке задания на месте ключевого элемента, необходимо поставить прочерк или многоточие. Утверждение превращается в истинное высказывание, если ответ правильный и в ложное высказывание, если ответ неправильный. Необходимо предусмотреть наличие всех возможных вариантов правильного ответа и отразить их в ключе, поскольку отклонения от эталона (правильного ответа) могут быть зафиксированы проверяющим как неверные.

Тестовые задания на установление правильной последовательности

Такое задание состоит из однородных элементов некоторой группы и четкой формулировки критерия упорядочения этих элементов.

Задание начинается со слова: «Последовательность».

Тестовые задания на установление соответствия

Такое задание состоит из двух групп элементов и четкой формулировки критерия выбора соответствия между ними.

Соответствие устанавливается по принципу 1:1 (одному элементу первой группы соответствует только один элемент второй группы) или 1:М (одному элементу первой группы соответствуют М элементов второй группы). Внутри каждой группы элементы должны быть однородными. Количество элементов второй группы должно превышать количество элементов первой группы. Максимальное количество элементов второй группы должно быть не более 10, первой группы - не менее 2.

Задание начинается со слова: «Соответствие». Номера и буквы используются как идентификаторы (метки) элементов. Арабские цифры являются идентификаторами первой группы, заглавные буквы русского алфавита - второй. Номера и буквы отделяются от содержания столбцов круглой скобкой.

6. Требования к написанию и оформлению доклада

Доклад (или отчёт) – один из видов монологической речи, публичное, развёрнутое, официальное, сообщение по определённому вопросу, основанное на привлечении документальных данных.

Обычно любая научная работа заканчивается докладом на специальном научном семинаре, конференции, где участники собираются, чтобы обсудить научные проблемы. На таких семинарах (конференциях) всегда делается доклад по определённой теме. Доклад содержит все части научного отчёта или статьи. Это ответственный момент для докладчика. Здесь проверяются знание предмета исследования, способности проводить эксперимент и объяснять полученные результаты. С другой стороны, люди собираются, чтобы узнать что-то новое для себя. Они тратят своё время и хотят провести время с пользой и интересом. После выступления докладчика слушатели обязательно задают вопросы по теме выступления, и докладчику необходимо научиться понимать суть различных вопросов. Кроме того, на семинаре задача обсуждается, рассматривается со всех сторон, и бывает, что автор узнаёт о своей работе много нового. Часто возникают интересные идеи и неожиданные направления исследований. Работа становится более содержательной. Следовательно, доклад необходим для развития самой науки и для студентов. В этом состоит главное предназначение доклада.

На студенческом семинаре (конференции) всегда подводится итог, делаются выводы, принимается решение или соответствующее заключение. Преподаватель (жюри) выставляет оценку за выполнение доклада и его предьявление, поскольку в учебном заведении данная форма мероприятия является обучающей. Оценки полезно обсуждать со студентами: это помогает им понять уровень их собственных работ. С лучшими сообщениями, сделанными на семинарах, студенты могут выступать впоследствии на студенческих конференциях. Поэтому каждому студенту необходимо обязательно предварительно готовить доклад и учиться выступать публично.

Непосредственная польза выступления студентов на семинаре (конференции) состоит в следующем.

1. Выступление позволяет осуществлять поиск возможных ошибок в постановке работы, методике исследования, обобщении полученных результатов, их интерпретации. Получается, что студенты помогают друг другу улучшить работу. Что может быть ценнее?

2. Выступление дает возможность учиться излагать содержание работы в короткое время, схватывать суть вопросов и толково объяснять существо. Следовательно, учиться делать доклад полезно для работы в любой области знаний.

3. На семинаре (конференции) докладчику принято задавать вопросы. Студентам следует знать, что в научной среде не принято осуждать коллег за заданные в процессе обсуждения вопросы. Однако вопросы должны быть заданы по существу проблемы, исключать переход на личностные отношения. Публичное выступление позволяет студентам учиться корректно, лаконично и по существу отвечать на вопросы, демонстрировать свои знания.

Требования к подготовке доклада

Доклад может иметь форму публичной лекции, а может содержать в себе основные тезисы более крупной работы (например, реферата, курсовой, дипломной работы, научной статьи). Обычно от доклада требуется, чтобы он был:

- точен в части фактического материала и содержал обоснованные выводы;
- составлен с учетом [точки зрения](#) адресата;

- посвящен проблемам, непосредственно относящимся к определенной теме;
- разделен на части, логично построенные;
- достаточно обширен, чтобы исчерпать заявленную тему доклада, но не настолько, чтобы утомлять адресата;
- интересно написан и легко читался (слушался);
- понятен, нагляден и привлекателен по оформлению.

Как правило, доклад содержит две части: текст и иллюстрации. Представление рисунков, таблиц, графиков должно быть сделано с помощью компьютера. Компьютер - идеальный помощник при подготовке выступления на семинаре (конференции). Каждая из частей доклада важна. Хорошо подготовленному тексту всегда сопутствует хорошая презентация. Если докладчик не нашёл времени хорошо подготовить текст, то у него плохо подготовлены и иллюстрации. Это неписаное правило.

Доклад строится по определённой схеме. Только хорошая система изложения даёт возможность логично, взаимосвязано, кратко и убедительно изложить результат. Обычно участники конференции знают, что должно прозвучать в каждой части выступления. В мире ежегодно проходят тысячи семинаров, сотни различных конференций, технология создания докладов совершенствуется. Главное - говорить о природе явления, о процессах, проблемах и причинах Вашего способа их решения, аргументировать каждый Ваш шаг к цели.

На следующие вопросы докладчику полезно ответить самому себе при подготовке выступления, заблаговременно (хуже, если подобные вопросы возникнут у слушателей в процессе доклада). Естественно, отвечать целесообразно честно...

1. Какова цель выступления?

Или: «Я, автор доклада, хочу...»:

- информировать слушателей о чем-то;
- объяснить слушателям что-то;
- обсудить что-то (проблему, решение, ситуацию и т.п.) со слушателями;
- спросить у слушателей совета;
- сделать себе PR;
- пожаловаться слушателям на что-то (на жизнь, ситуацию в стране и т.п.).

Т.е. ради чего, собственно, затевается выступление? Если внятного ответа на Вопрос нет, то стоит задуматься, нужно ли такое выступление?

2. Какова аудитория?

На кого рассчитано выступление:

- на студентов;
- на клиента (-ов);
- на коллег-профессионалов;
- на конкурентов;
- на присутствующую в аудитории подругу (друзей)?

3. Каков объект выступления?

О чем собственно доклад, что является его «ядром»:

- одна модель;
- серия моделей;
- динамика изменения модели (-ей);
- условия применения моделей;
- законченная методика;
- типовые ошибки;
- прогнозы;
- обзор, сравнительный анализ;
- постановка проблемы, гипотеза;
- иное?

Естественно, качественный доклад может касаться нескольких пунктов из приведенного списка...

4. Какова актуальность доклада?

Или: почему сегодня нужно говорить именно об этом?

5. В чем заключается новизна темы?

Или: если заменить многоумные и иноязычные термины в тексте доклада на обычные слова, то не станет ли содержание доклада банальностью?

Ссылается ли автор на своих предшественников? Проводит ли сравнение с существующими аналогами?

Стоит заметить, что новизна и актуальность - разные вещи. Новизна характеризует насколько ново содержание выступления по сравнению с существующими аналогами. Актуальность - насколько оно сейчас нужно. Бесспорно, самый выигрышный вариант - и ново, и актуально. Неплохо, если актуально, но не ново. Например, давняя проблема, но так никем и не решенная. Терпимо, если не актуально, но ново - как прогноз. Пример: сделанный Д.И. Менделеевым в XIX веке прогноз, что в будущем дома будут не только обогревать, но и охлаждать (кондиционеров тогда и вправду не знали).

Но если и не ново и не актуально, то нужно ли кому-то такое выступление?

6. Разработан ли автором план (структура и логика) выступления?

Есть ли логичная последовательность авторской мысли? Или же автор планирует свой доклад в стиле: «чего-нибудь наболтаю, а наглядный материал и вопросы слушателей как-нибудь помогут вытянуть выступление...?»

Есть ли выводы с четкой фиксацией главного и нового? Как они подводят итог выступлению?

7. Наглядная иллюстрация материалов

Нужна ли она вообще, и если да, то, что в ней будет содержаться? Отражает ли она логику выступления?

Иллюстрирует ли сложные места доклада?

Важно помнить: иллюстративный материал не должен полностью дублировать текст доклада. Слушатель должен иметь возможность записывать: примеры, дополнения, подробности, свои мысли... А для этого необходимо задействовать как можно больше видов памяти. Гигантской практикой образования доказано: материал усваивается лучше, если зрительная и слуховая память подкрепляются моторной. Т.е. надо дать возможность слушателям записывать, а не только пассивно впитывать материал.

Следует учитывать и отрицательный момент раздаточных материалов: точное повторение рассказа докладчика. Или иначе: если на руках слушателей (в мультимедийной презентации) есть полный письменный текст, зачем им нужен докладчик? К слову сказать, часто красивые слайды не столько иллюстрируют материал, сколько прикрывают бедность содержания...

8. Корректные ссылки

Уже много веков в научной среде считается хорошим тоном указание ссылок на первоисточники, а не утаивание их.

9. Что останется у слушателей:

- раздаточный или наглядный материал: какой и сколько?
- собственные записи: какие и сколько? И что сделано автором по ходу доклада для того, чтобы записи слушателей не искажали авторский смысл?
- в головах слушателей: какие понятия, модели, свойства и условия применения были переданы слушателям?

Требования к составлению доклада

Полезно придерживаться следующей схемы составления доклада на семинаре (конференции).

Время Вашего доклада ограничено, обычно на него отводится 5-7 минут. За это время докладчик может успеть зачитать в темпе обычной разговорной речи текст объёмом не более 3-5-и листов формата А4. После доклада - вопросы слушателей и ответы докладчика (до 3 минут). Полное время Вашего выступления - не более 10-и минут.

Сначала должно прозвучать название работы и фамилии авторов. Обычно название доклада и авторов произносит руководитель семинара (председатель конференции). Он представляет доклад, но допустим и такой вариант, при котором докладчик сам произносит название работы и имена участников исследования. Потраченное время - примерно 30 с.

Следует знать, что название - это краткая формулировка цели. Поэтому название должно быть конкретным и ясно указывать, на что направлены усилия автора. Если в названии менее 10-и слов - это хороший тон. Если больше - рекомендуется сократить. Так советуют многие международные журналы. В выступлении можно пояснить название работы другими словами. Возможно, слушатели лучше Вас поймут, если Вы скажете, какое явление исследуется, что измеряется, что создаётся, разрабатывается или рассчитывается. Максимально ясно покажите, что именно Вас интересует.

Введение (до 1 мин)

В этой части необходимо обосновать необходимость проведения исследования и его актуальность. Другими словами, Вы должны доказать, что доклад достоин того, чтобы его слушали. Объясните, почему важно исследовать данное явление. Расскажите, чем интересен выбранный объект с точки зрения науки, заинтересуйте своих слушателей темой Вашего исследования.

Скажите, кто и где решал подобную задачу. Укажите сильные и слабые стороны известных результатов. Учитывайте то, что студенту необходимо учиться работать с литературой, анализировать известные факты. Назовите источники информации, Ваших предшественников по имени, отчеству и фамилии и кратко, какие ими были получены результаты. Обоснуйте достоинство Вашего способа исследования в сравнении с известными результатами. Учтите, что студенческое исследование может быть и познавательного характера, то есть можно исследовать известный науке факт. Поясните, чем он интересен с Вашей точки зрения. Ещё раз сформулируйте цель работы и покажите, какие задачи необходимо решить, чтобы достигнуть цели. Что нужно сделать, создать, решить, вычислить? Делите целое на части - так будет понятнее и проще.

Методика исследования (до 30 сек.)

Методика, или способ исследования, должна быть обоснована. Поясните, покажите преимущества и возможности выбранной Вами методики при проведении экспериментального исследования.

Теоретическая часть (до 1 мин)

Эта часть обязательна в докладе. Редкий случай, когда можно обойтись без теоретического обоснования предстоящей работы, ведь экспериментальное исследование должно базироваться на теории. Здесь необходимо показать сегодняшний уровень Вашего понимания проблемы и на основании теории попытаться сформулировать постановку задачи. Покажите только основные соотношения и обязательно дайте комментарий. Скажите, что основная часть теории находится в содержании работы (реферате).

Экспериментальная часть (для работ экспериментального типа) (1,5-2 мин.)

Покажите и объясните суть проведённого Вами эксперимента. Остановитесь только на главном, основном. Второстепенное оставьте для вопросов.

Результаты работы (до 1 мин.)

1. Перечислите основные, наиболее важные, на Ваш взгляд, результаты работы.
2. Расскажите, как он был получен, укажите его характерные особенности.

3. Поясните, что Вы считаете самым важным и почему.
4. Следует ли продолжать исследование, и, если да, то в каком направлении?
5. Каким результатом можно было бы гордиться? Остановитесь на нём подробно.
6. Скажите, что следует из представленной вами информации.
7. Покажите, удалось ли разобраться в вопросах, сформулированных при постановке задачи. Обязательно скажите, достигнута ли цель работы. Закончено ли исследование?
8. Какие перспективы?
9. Покажите, что результат Вам нравится.

Выводы (до 1 мин.)

Сжато и чётко сформулируйте выводы. Покажите, что твёрдо установлено в результате проведённого теоретического или экспериментального исследования. Что удалось надёжно выяснить? Какие факты заслуживают доверия?

Завершение доклада

Поблагодарите всех за внимание. Помните: если Вы закончили свой доклад на 15 секунд раньше, все останутся довольны и будут ждать начала вопросов и дискуссию. Если Вы просите дополнительно ещё 3 минуты, Вас смогут потерпеть. Это время могут отнять от времени для вопросов, где Вы могли бы показать себя с хорошей стороны. Поэтому есть смысл предварительно хорошо "вычитать" (почти выучить) доклад. Это лучший способ научиться управлять временем.

Требования к предъявлению доклада во время выступления

Докладчику следует знать следующие приёмы, обеспечивающие эффективность восприятия устного публичного сообщения.

Приемы привлечения внимания

1. Продуманный первый слайд презентации.
2. Обращение.
3. Контакт глаз.
4. Позитивная мимика.
5. Уверенная пантомимика и интонация.
6. Выбор места.

Приемы привлечения интереса

В формулировку актуальности включить информацию о том, в чём может быть личный интерес слушателей, в какой ситуации они могут его использовать?

Приемы поддержания интереса и активной мыслительной деятельности слушателей

1. Презентация (образы, схемы, диаграммы, логика, динамика, юмор, оформление).
2. Соответствующая невербальная коммуникация (все составляющие!!!).
3. Речь логичная, понятная, средний темп, интонационная выразительность.
4. Разговорный стиль.
5. Личностная вовлеченность.
6. Образные примеры.
7. Обращение к личному опыту.
8. Юмор.
9. Цитаты.
10. Временное соответствие.

Приемы завершения выхода из контакта

- обобщение;
- метафора, цитата;
- побуждение к действию.

7. Методические указания по подготовке к опросу

Самостоятельная работа обучающихся включает подготовку к устному или письменному опросу на семинарских занятиях. Для этого обучающийся изучает лекции, основную и дополнительную литературу, публикации, информацию из Интернет-ресурсов. Темы и вопросы к семинарским занятиям, вопросы для самоконтроля приведены в методических указаниях по разделам и доводятся до обучающихся заранее.

Письменный опрос

В соответствии с технологической картой письменный опрос является одной из форм текущего контроля успеваемости студента по данной дисциплине. При подготовке к письменному опросу студент должен внимательно изучает лекции, основную и дополнительную литературу, публикации, информацию из Интернет-ресурсов. Темы и вопросы к семинарским занятиям, вопросы для самоконтроля приведены в методических указаниях по разделам и доводятся до обучающихся заранее.

При изучении материала студент должен убедиться, что хорошо понимает основную терминологию темы, умеет ее использовать в нужном контексте. Желательно составить краткий конспект ответа на предполагаемые вопросы письменной работы, чтобы убедиться в том, что студент владеет материалом и может аргументировано, логично и грамотно письменно изложить ответ на вопрос. Следует обратить особое внимание на написание профессиональных терминов, чтобы избежать грамматических ошибок в работе. При изучении новой для студента терминологии рекомендуется изготовить карточки, которые содержат новый термин и его расшифровку, что значительно облегчит работу над материалом.

Устный опрос

Целью устного собеседования являются обобщение и закрепление изученного курса. Студентам предлагаются для освещения сквозные концептуальные проблемы. При подготовке следует использовать лекционный материал и учебную литературу. Для более глубокого постижения курса и более основательной подготовки рекомендуется познакомиться с указанной дополнительной литературой. Готовясь к семинару, студент должен, прежде всего, ознакомиться с общим планом семинарского занятия. Следует внимательно прочесть свой конспект лекции по изучаемой теме и рекомендуемую к теме семинара литературу. С незнакомыми терминами и понятиями следует ознакомиться в предлагаемом глоссарии, словаре или энциклопедии ⁵.

Критерии качества устного ответа.

1. Правильность ответа по содержанию.
2. Полнота и глубина ответа.
3. Сознательность ответа (учитывается понимание излагаемого материала).
4. Логика изложения материала (учитывается умение строить целостный, последовательный рассказ, грамотно пользоваться профессиональной терминологией).
5. Рациональность использованных приемов и способов решения поставленной учебной задачи (учитывается умение использовать наиболее прогрессивные и эффективные способы достижения цели).
6. Своевременность и эффективность использования наглядных пособий и технических средств при ответе (учитывается грамотно и с пользой применять наглядность и демонстрационный опыт при устном ответе).
7. Использование дополнительного материала (приветствуется, но не обязательно для всех студентов).
8. Рациональность использования времени, отведенного на задание (не одобряется затянутость выполнения задания, устного ответа во времени, с учетом индивидуальных особенностей студентов)⁶.

Ответ на каждый вопрос из плана семинарского занятия должен быть содержательным и аргументированным. Для этого следует использовать документы, монографическую, учебную и справочную литературу.

Для успешной подготовки к устному опросу, студент должен законспектировать рекомендуемую литературу, внимательно осмыслить лекционный материал и сделать выводы. В среднем, подготовка к устному опросу по одному семинарскому занятию занимает от 2 до 4 часов в зависимости от сложности темы и особенностей организации обучающимся своей самостоятельной работы.

⁶ Методические рекомендации для студентов [Электронный ресурс]: Режим доступа: http://lesgaft.spb.ru/sites/default/files/u57/metod.rekomendacii_dlya_studentov_21.pdf

8. Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям

На практических занятиях необходимо стремиться к самостоятельному решению задач, находя для этого более эффективные методы. При этом студентам надо приучить себя доводить решения задач до конечного «идеального» ответа. Это очень важно для будущих специалистов. Практические занятия вырабатывают навыки самостоятельной творческой работы, развивают мыслительные способности.

Практическое занятие – активная форма учебного процесса, дополняющая теоретический курс или лекционную часть учебной дисциплины и призванная помочь обучающимся освоиться в «пространстве» (тематике) дисциплины, самостоятельно прооперировать теоретическими знаниями на конкретном учебном материале.

Продолжительность одного практического занятия – от 2 до 4 академических часов. Общая доля практических занятий в учебном времени на дисциплину – от 10 до 20 процентов (при условии, что все активные формы займут в учебном времени на дисциплину от 40 до 60 процентов).

Для практического занятия в качестве темы выбирается обычно такая учебная задача, которая предполагает не существенные эвристические и аналитические напряжения и продвижения, а потребность обучающегося «потрогать» материал, опознать в конкретном то общее, о чем говорилось в лекции. Например, при рассмотрении вопросов оплаты труда, мотивации труда и проблем безработицы в России имеет смысл провести практические занятия со следующими сюжетами заданий: «Расчет заработной платы работников предприятия». «Разработка механизма мотивации труда на предприятии N». «В чем причины и особенности безработицы в России?». Последняя тема предполагает уже некоторую аналитическую составляющую. Основная задача первой из этих тем - самим посчитать заработную плату для различных групп работников на примере заданных параметров для конкретного предприятия, т. е. сделать расчеты «как на практике»; второй – дать собственный вариант мотивационной политики для предприятия, учитывая особенности данного объекта, отрасли и т.д.; третьей – опираясь на теоретические знания в области проблем занятости и безработицы, а также статистические материалы, сделать авторские выводы о видах безработицы, характерных для России, и их причинах, а также предложить меры по минимизации безработицы.

Перед проведением занятия должен быть подготовлен специальный материал – тот объект, которым обучающиеся станут оперировать, активизируя свои теоретические (общие) знания и тем самым, приобретая навыки выработки уверенных суждений и осуществления конкретных действий.

Дополнительный материал для практического занятия лучше получить у преподавателя заранее, чтобы у студентов была возможность просмотреть его и подготовить вопросы.

Условия должны быть такими, чтобы каждый мог работать самостоятельно от начала до конца. В аудитории должны быть «под рукой» необходимые справочники и тексты законов и нормативных актов по тематике занятия. Чтобы сделать практическое занятие максимально эффективным, надо заранее подготовить и изучить материал по наиболее интересным и практически важным темам.

Особенности практического занятия с использованием компьютера

Для того чтобы повысить эффективность проведения практического занятия, может использоваться компьютер по следующим направлениям:

- поиск информации в Интернете по поставленной проблеме: в этом случае преподаватель представляет обучающимся перечень рекомендуемых для посещения Интернет-сайтов;
- использование прикладных обучающих программ;
- выполнение заданий с использованием обучающимися заранее установленных преподавателем программ;
- использование программного обеспечения при проведении занятий, связанных с моделированием социально-экономических процессов.

9. Методические рекомендации по подготовке семинарским занятиям

Семинар представляет собой комплексную форму и завершающее звено в изучении определенных тем, предусмотренных программой учебной дисциплины. Комплексность данной формы занятий определяется тем, что в ходе её проведения сочетаются выступления обучающихся и преподавателя: рассмотрение обсуждаемой проблемы и анализ различных, часто дискуссионных позиций; обсуждение мнений обучающихся и разъяснение (консультация) преподавателя; углубленное изучение теории и приобретение навыков умения ее использовать в практической работе.

По своему назначению семинар, в процессе которого обсуждается та или иная научная проблема, способствует:

- углубленному изучению определенного раздела учебной дисциплины, закреплению знаний;
- отработке методологии и методических приемов познания;
- выработке аналитических способностей, умения обобщения и формулирования выводов;
- приобретению навыков использования научных знаний в практической деятельности;
- выработке умения кратко, аргументированно и ясно излагать обсуждаемые вопросы;
- осуществлению контроля преподавателя за ходом обучения.

Семинары представляет собой дискуссию в пределах обсуждаемой темы (проблемы). Дискуссия помогает участникам семинара приобрести более совершенные знания, проникнуть в суть изучаемых проблем. Выработать методологию, овладеть методами анализа социально-экономических процессов. Обсуждение должно носить творческий характер с четкой и убедительной аргументацией.

По своей структуре семинар начинается со вступительного слова преподавателя, в котором кратко излагаются место и значение обсуждаемой темы (проблемы) в данной дисциплине, напоминаются порядок и направления ее обсуждения. Конкретизируется

ранее известный обучающимся план проведения занятия. После этого начинается процесс обсуждения вопросов обучающимися. Завершается занятие заключительным словом преподавателя.

Проведение семинарских занятий в рамках учебной группы (20 - 25 человек) позволяет обеспечить активное участие в обсуждении проблемы всех присутствующих.

По ходу обсуждения темы помните, что изучение теории должно быть связано с определением (выработкой) средств, путей применения теоретических положений в практической деятельности, например, при выполнении функций государственного служащего. В то же время важно не свести обсуждение научной проблемы только к пересказу случаев из практики работы, к критике имеющих место недостатков. Дискуссии имеют важное значение: учат дисциплине ума, умению выступать по существу, мыслить логически, выделяя главное, критически оценивать выступления участников семинара.

В процессе проведения семинара обучающиеся могут использовать разнообразные по своей форме и характеру пособия (от доски смелом до самых современных технических средств), демонстрируя фактический, в том числе статистический материал, убедительно подтверждающий теоретические выводы и положения. В завершение обсудите результаты работы семинара и сделайте выводы, что хорошо усвоено, а над чем следует дополнительно поработать.

В целях эффективности семинарских занятий необходима обстоятельная подготовка к их проведению. В начале семестра (учебного года) возьмите в библиотеке необходимые методические материалы для своевременной подготовки к семинарам. Во время лекций, связанных с темой семинарского занятия, следует обращать внимание на то, что необходимо дополнительно изучить при подготовке к семинару (новые официальные документы, статьи в периодических журналах, вновь вышедшие монографии и т.д.).

10. Методические рекомендации по подготовке к сдаче экзаменов и зачетов

Экзамен - одна из важнейших частей учебного процесса, имеющая огромное значение.

Во-первых, готовясь к экзамену, студент приводит в систему знания, полученные на лекциях, семинарах, практических и лабораторных занятиях, разбирается в том, что осталось непонятным, и тогда изучаемая им дисциплина может быть воспринята в полном объеме с присущей ей строгостью и логичностью, ее практической направленностью. А это чрезвычайно важно для будущего специалиста.

Во-вторых, каждый хочет быть волевым и сообразительным., выдержанным и целеустремленным, иметь хорошую память, научиться быстро находить наиболее рациональное решение в трудных ситуациях. Очевидно, что все эти качества не только украшают человека, но и делают его наиболее действенным членом коллектива. Подготовка и сдача экзамена помогают студенту глубже усвоить изучаемые дисциплины, приобрести навыки и качества, необходимые хорошему специалисту.

Конечно, успех на экзамене во многом обусловлен тем, насколько систематически и глубоко работал студент в течение семестра. Совершенно очевидно, что серьезно продумать и усвоить содержание изучаемых дисциплин за несколько дней подготовки к экзамену просто невозможно даже для очень способного студента. И, кроме того, хорошо известно, что быстро выученные на память разделы учебной дисциплины так же быстро забываются после сдачи экзамена.

При подготовке к экзамену студенты не только повторяют и дорабатывают материал дисциплины, которую они изучали в течение семестра, они обобщают полученные знания, осмысливают методологию предмета, его систему, выделяют в нем основное и главное, воспроизводят общую картину с тем, чтобы яснее понять связь между отдельными элементами дисциплины. Вся эта обобщающая работа проходит в условиях

напряжения воли и сознания, при значительном отвлечении от повседневной жизни, т. е. в условиях, благоприятствующих пониманию и запоминанию.

Подготовка к экзаменам состоит в приведении в порядок своих знаний. Даже самые способные студенты не в состоянии в короткий период зачетно-экзаменационной сессии усвоить материал целого семестра, если они над ним не работали в свое время. Для тех, кто мало занимался в семестре, экзамены принесут мало пользы: что быстро пройдено, то быстро и забудется. И хотя в некоторых случаях студент может «проскочить» через экзаменационный барьер, в его подготовке останется серьезный пробел, трудно восполняемый впоследствии.

Определив назначение и роль экзаменов в процессе обучения, попытаемся на этой основе пояснить, как лучше готовиться к ним.

Экзаменам, как правило, предшествует защита курсовых работ (проектов) и сдача зачетов. К экзаменам допускаются только студенты, защитившие все курсовые работы (проекты) и сдавшие все зачеты. В вузе сдача зачетов организована так, что при систематической работе в течение семестра, своевременной и успешной сдаче всех текущих работ, предусмотренных графиком учебного процесса, большая часть зачетов не вызывает повышенной трудности у студента. Студенты, работавшие в семестре по плану, подходят к экзаменационной сессии без напряжения, без излишней затраты сил в последнюю, «зачетную» неделю.

Подготовку к экзамену следует начинать с первого дня изучения дисциплины. Как правило, на лекциях подчеркиваются наиболее важные и трудные вопросы или разделы дисциплины, требующие внимательного изучения и обдумывания. Нужно эти вопросы выделить и обязательно постараться разобраться в них, не дожидаясь экзамена, проработать их, готовясь к семинарам, практическим или лабораторным занятиям, попробовать самостоятельно решить несколько типовых задач. И если, несмотря на это, часть материала осталась неувоенной, ни в коем случае нельзя успокаиваться, надеясь на то, что это не попадет на экзамене. Факты говорят об обратном; если те или другие вопросы учебной дисциплины не вошли в экзаменационный билет, преподаватель может их задать (и часто задает) в виде дополнительных вопросов.

Точно такое же отношение должно быть выработано к вопросам и задачам, перечисленным в программе учебной дисциплины, выдаваемой студентам в начале семестра. Обычно эти же вопросы и аналогичные задачи содержатся в экзаменационных билетах. Не следует оставлять без внимания ни одного раздела дисциплины: если не удалось в чем-то разобраться самому, нужно обратиться к товарищам; если и это не помогло выяснить какой-либо вопрос до конца, нужно обязательно задать этот вопрос преподавателю на предэкзаменационной консультации. Чрезвычайно важно приучить себя к умению самостоятельно мыслить, учиться думать, понимать суть дела. Очень полезно после проработки каждого раздела восстановить в памяти содержание изученного материала, кратко записав это на листе бумаги, создать карту памяти (умственную карту), изобразить необходимые схемы и чертежи (логико-графические схемы), например, отобразить последовательность вывода теоремы или формулы. Если этого не сделать, то большая часть материала останется не понятой, а лишь формально заученной, и при первом же вопросе экзаменатора студент убедится в том, насколько поверхностно он усвоил материал.

В период экзаменационной сессии происходит резкое изменение режима работы, отсутствует посещение занятий по расписанию. При всяком изменении режима работы очень важно скорее приспособиться к новым условиям. Поэтому нужно сразу выбрать такой режим работы, который сохранился бы в течение всей сессии, т. е. почти на месяц. Необходимо составить для себя новый распорядок дня, чередуя занятия с отдыхом. Для того чтобы сократить потерю времени на включение в работу, рабочие периоды

целесообразно делать длительными, разделив день примерно на три части: с утра до обеда, с обеда до ужина и от ужина до сна.

Каждый рабочий период дня надо заканчивать отдыхом. Наилучший отдых в период экзаменационной сессии - прогулка, кратковременная пробежка или какой-либо неусттомительный физический труд.

При подготовке к экзаменам основное направление дают программа учебной дисциплины и студенческий конспект, которые указывают, что наиболее важно знать и уметь делать. Основной материал должен прорабатываться по учебнику (если такой имеется) и учебным пособиям, так как конспекта далеко недостаточно для изучения дисциплины, Учебник должен быть изучен в течение семестра, а перед экзаменом сосредоточьте внимание на основных, наиболее сложных разделах. Подготовку по каждому разделу следует заканчивать восстановлением по памяти его краткого содержания в логической последовательности.

За один - два дня до экзамена назначается консультация. Если ее правильно использовать, она принесет большую пользу. Во время консультации студент имеет полную возможность получить ответ на нее ни ясные ему вопросы. А для этого он должен проработать до консультации все темы дисциплины. Кроме того, преподаватель будет отвечать на вопросы других студентов, что будет для вас повторением и закреплением знаний. И еще очень важное обстоятельство: преподаватель на консультации, как правило, обращает внимание на те вопросы, по которым на предыдущих экзаменах ответы были неудовлетворительными, а также фиксирует внимание на наиболее трудных темах дисциплины. Некоторые студенты не приходят на консультации либо потому, что считают, что у них нет вопросов к преподавателю, либо полагают, что у них и так мало времени и лучше самому прочитать материал в конспекте или в учебнике. Это глубокое заблуждение. Никакая другая работа не сможет принести столь значительного эффекта накануне экзамена, как консультация преподавателя.

Но консультация не может возместить отсутствия длительной работы в течение семестра и помочь за несколько часов освоить материал, требующийся к экзамену. На консультации студент получает ответы на трудные или оставшиеся неясными вопросы и, следовательно, дорабатывается материал. Консультации рекомендуется посещать, подготовив к ним все вопросы, вызывающие сомнения. Если студент придет на консультацию, не проработав всего материала, польза от такой консультации будет невелика.

Очень важным условием для правильного режима работы в период экзаменационной сессии является нормальный сон. Подготовка к экзамену не должна идти в ущерб сну, иначе в день экзамена не будет чувства свежести и бодрости, необходимых для хороших ответов. Вечер накануне экзамена рекомендуем закончить небольшой прогулкой.

Итак, *основные советы* для подготовки к сдаче зачетов и экзаменов состоят в следующем:

- лучшая подготовка к зачетам и экзаменам - равномерная работа в течение всего семестра;
- используйте программы учебных дисциплин - это организует вашу подготовку к зачетам и экзаменам;
- учитывайте, что для полноценного изучения учебной дисциплины необходимо время;
- составляйте планы работы во времени;
- работайте равномерно и ритмично;
- курсовые работы (проекты) желательно защищать за одну - две недели до начала зачетно-экзаменационной сессии;
- все зачеты необходимо сдавать до начала экзаменационной сессии;

- помните, что конспект не заменяет учебник и учебные пособия, а помогает выбрать из него основные вопросы и ответы;
- при подготовке наибольшее внимание и время уделяйте трудным и непонятным вопросам учебной дисциплины;
- грамотно используйте консультации;
- соблюдайте правильный режим труда и отдыха во время сессии, это сохранит работоспособность и даст хорошие результаты;
- учитесь владеть собой на зачете и экзамене;
- учитесь точно и кратко передавать свои мысли, поясняя их, если нужно, логико-графическими схемами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методические указания по выполнению самостоятельной работы обучающихся являются неотъемлемой частью процесса обучения в вузе. Правильная организация самостоятельной работы позволяет обучающимся развивать умения и навыки в усвоении и систематизации приобретаемых знаний, обеспечивает высокий уровень успеваемости в период обучения, способствует формированию навыков совершенствования профессионального мастерства. Также внеаудиторное время включает в себя подготовку к аудиторным занятиям и изучение отдельных тем, расширяющих и углубляющих представления обучающихся по разделам изучаемой дисциплины.

Таким образом, обучающийся используя методические указания может в достаточном объеме усвоить и успешно реализовать конкретные знания, умения, навыки и получить опыт при выполнении следующих условий:

- 1) систематическая самостоятельная работа по закреплению полученных знаний и навыков;
- 2) добросовестное выполнение заданий;
- 3) выяснение и уточнение отдельных предпосылок, умозаключений и выводов, содержащихся в учебном курсе;
- 4) сопоставление точек зрения различных авторов по затрагиваемым в учебном курсе проблемам; выявление неточностей и некорректного изложения материала в периодической и специальной литературе;

- 5) периодическое ознакомление с последними теоретическими и практическими достижениями в области управления персоналом;
- 6) проведение собственных научных и практических исследований по одной или нескольким актуальным проблемам;
- 7) подготовка научных статей для опубликования в периодической печати, выступление на научно-практических конференциях, участие в работе студенческих научных обществ, круглых столах и диспутах по проблемам управления персоналом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брандес М. П. Немецкий язык. Переводческое реферирование: практикум. М.: КДУ, 2008. – 368 с.
2. Долгоруков А. Метод case-study как современная технология профессионально - ориентированного обучения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://evolkov.net/case/case.study.html/>
3. Методические рекомендации по написанию реферата. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.hse.spb.ru/edu/recommendations/method-referat-2005.phtml>
4. Фролова Н. А. Реферирование и аннотирование текстов по специальности (на материале немецкого языка): Учеб. пособие / ВолгГТУ, Волгоград, 2006. - С.5.
5. Методические рекомендации по написанию



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебно-методическому комплексу
С. А. Упоров

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ: ОП.03 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

*Направленность: Экологическая безопасность
природно-техногенных комплексов*

программа подготовки специалистов среднего звена

на базе основного общего образования

год набора: 2023

Одобрена на заседании кафедры

Химии

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Амдур А.М..

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией факультета

Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

Автор: Зайцева Н. А., к.х.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ

Горные инженеры, геологи и геофизики сталкиваются с самыми разнообразными явлениями природы, химическими по своей сущности: быстрой выветриваемостью, окисляемостью, различной смачиваемостью горных пород, с особенностями воздушной среды под землей, с обводненностью горных выработок, агрессивностью рудничных вод. Поэтому им требуются более глубокие знания по химии, чем любому другому специалисту. Инженеры горнодобывающей отрасли способны справиться с современными задачами горно-металлургической и горно-химической промышленности только зная весь путь от разведки полезного ископаемого до его переработки. Физико-химическая некомпетентность горных инженеров и геологов является причиной недостатков в развитии горной науки, техники и технологии, бедственного экологического положения горных предприятий.

Роль химии в подготовке инженеров непрерывно возрастает в связи с необходимостью решения задач по снижению уровня потерь полезных компонентов и увеличению комплексности использования руд, рациональному применению вскрышных пород, очистке и использованию шахтных вод и сточных вод обогатительных фабрик, защите от коррозии бурового и горнодобывающего оборудования, заблаговременной дегазации угольных месторождений, применению физико-химических методов упрочнения грунтов, геотехнологическим методам добычи полезных ископаемых.

В горном деле широко применяются химические материалы: химические растворы при бурении и тампонаже скважин, взрывчатые вещества при отбойке угля, руды и породы, химические добавки, препятствующие распылению угля и налипанию льда на конвейерную ленту, материалы для покрытия из пены, предохраняющей от промерзания участка разработки, компоненты для отвердевания закладочных смесей, огнетушащие составы, синтетические смолы для укрепления горных пород, реагенты для флотации и обогащения руд и большой ассортимент таких обычных химикатов как горючие и смазочные материалы, цемент, стекло, керамика, гидро-, термо- и электроизоляционные материалы, лаки, краски, пластмассы, резина.

Еще благодаря усилиям Д.И. Менделеева, химию, как одну из фундаментальных дисциплин, стали преподавать во всех высших школах России. Химия вместе с физикой и математикой составляет основу профессиональной подготовки специалистов высокой квалификации.

Будущие специалисты должны получить такой комплекс знаний по химии, который составит базу для успешного освоения последующих дисциплин и правильного использования материалов, применяемых в технике.

Теоретические разделы химии, такие как строение электронных оболочек атомов, основные виды химических связей, химическая кинетика и равновесие, окислительно-восстановительные потенциалы, водородный показатель, произведение растворимости, свойства комплексных соединений, позволяет правильно ориентироваться в вопросах, связанных непосредственно со свойствами и превращениями минералов и горных пород.

Горные породы и руды состоят из минералов. К минералам относят природные химические соединения. Неорганические минералы подразделяются на минеральные типы, названия которым присваиваются согласно классификации неорганических веществ и их номенклатуре. По химическому составу минералы подразделяют на:

- а) простые вещества (металлы, неметаллы),
- б) карбиды, нитриды, фосфиды, сульфиды, арсениды, селениды, оксиды, гидроксиды, галогениды и др.,
- в) соли кислородержащих кислот (силикаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты, бораты, карбонаты, сульфаты, нитраты, вольфраматы, молибдаты, хроматы, иодаты и др.).

Основа химической номенклатуры - русские названия химических элементов, приведенные в периодической системе Д.И. Менделеева, которые не всегда совпадают с латинскими названиями, например, гидрогениум - водород, оксигениум - кислород.

К неметаллам относят:

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, Br, J, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B, H, остальные элементы - металлы.

Названия простых веществ состоят из одного слова - наименования химического элемента с числовой приставкой, например: O_3 - трикислород, P_4 - тетрафосфор, S_8 - октасера.

Используют также числовые приставки:

1 - моно	7 - гепта
2 - ди	8 - окта
3 - три	9 - нона
4 - тетра	10 - дека
5 - пента	11 - ундека
6 - гекса	12 - додека

В химических формулах сложных веществ на первом месте (слева) всегда записывают формульные обозначения электроположительных составляющих, а за ними указывают формульные обозначения электроотрицательных составляющих. Например, PCl_3 .

Названия сложных веществ составляются по их химическим формулам справа налево. Они складываются из двух слов - названий электроотрицательных составляющих (условных или реальных катионов) в име-

нительном падеже и электроположительных составляющих (условных или реальных катионов) в родительном падеже, например: PCl_3 - трихло-рид фосфора, CO - монооксид углерода.

Названия одноэлементных анионов оканчивается на -ид, а названия многоэлементных анионов - на -ат.

Для построения названий сложных веществ используются корни (иногда усеченные) русских названий элементов, например, бериллий - бериллат, молибден - молибдат, фосфор - фосфид и фосфат. Традиционно применяются корни латинских названий для элементов: серебро, мышьяк, золото, углерод, медь, железо, ртуть, марганец, азот, никель, свинец, сера, сурьма, кремний, олово:

Ag - аргентат	N - нитрид, нитрат
As - арсенид, арсенат	Ni - николат
Au – аурат	Pb - плюмбат
C - карбид, карбонат	S - сульфид, сульфат
Cu - купрат	Sb - стибид (антимонид), стибат
Fe - феррат	Si - силицид, силикат
Hg – меркурат	Sn - станнат
Mn - манганат	

В названиях сложных веществ употребляются как числовые приставки, так и степени окисления катиона (обычно металлического) при точно известном заряде аниона, например, P_4O_{10} - декаоксид тетрафосфора, V_2O_5 - оксид ванадия (V), $\text{Bi}(\text{OH})_3$ - гидроксид висмута (III).

Названия кислот и кислотных остатков приводятся в учебном пособии [1]. Названия кислотных остатков используют построения названий солей. Соли - продукты реакций нейтрализации. Соли, содержащие кислотные остатки с незамещенными атомами водорода, - к и с л ы е соли. Соли, содержащие гидроксид-ионы, называют о с н о в н ы м и солями.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - дигидрофосфат кальция

KHSO_4 - гидросульфат калия

$\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ - гидроксонитрат железа (III)

$(\text{CaOH})_2\text{SO}_4$ - гидроксосульфат кобальта (II)

$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ - дигидроксид-карбонат димеди

Если соли содержат два разных катиона, то их называют

д в о й н ы м и.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат алюминия-калия

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - карбонат магния-кальция

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Прежде чем приступить к работе по данной теме, следует изучить ее по описанию, уяснить цель задания и план его выполнения.

Не загромождайте рабочее место портфелями, свертками, сумками, перчатками и т.п. Для них отведены специальные этажерки. На рабочем столе должны находиться только необходимые приборы и лабораторный журнал.

Работайте тщательно, аккуратно, без лишней торопливости, соблюдайте в лаборатории тишину.

Внимательно наблюдайте за ходом опыта, отмечая и записывая каждую его особенность.

Категорически запрещается в лаборатории принимать пищу, пробовать химические вещества на вкус.

Без указания преподавателя не проводите никаких дополнительных опытов.

После окончания работы вымойте использованную посуду, выключите воду, электрические приборы и приведите в порядок рабочее место.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ

Для выполнения работ в лаборатории имеется определенный набор химических реактивов, часть которых размещается на лабораторных столах (водные растворы солей), а остальные - концентрированные и разбавленные кислоты и щелочи, сухие соли, дурно пахнущие вещества - в вытяжных шкафах.

При использовании реактивов следует соблюдать следующие правила:

1. Не разрешается уносить реактивы из вытяжного шкафа на рабочее место.
2. Сухие реактивы набирают чистым шпателем или ложечкой.
3. Для проведения опыта в пробирке брать сухое вещество в количестве, закрывающем дно пробирки, а раствора - не более $1/6$ ее объема.
4. Избыток реактива нельзя высыпать (выливать) обратно в те склянки, из которых они были взяты.
5. Не следует путать пробирки от разных склянок. Крышки и пробки кладут на стол поверхностью, не соприкасающейся с реактивом.
6. При нагревании растворов в пробирке держать ее таким образом, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему месту.
7. При разбавлении концентрированных кислот вливать кислоту в воду, а не наоборот.
8. Остатки растворов, содержащих кусочки металлов, собирают в специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ

При порезах стеклом удаляют осколки из раны, смазывают края раны раствором йода и перевязывают бинтом.

При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место обрабатывают раствором перманганата калия, накладывают мазь от ожога.

При ожогах кислотами сразу промывают обожженное место большим количеством воды, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

При ожогах едкими щелочами хорошо и обильно промыть обожженное место проточной водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты и опять водой.

При попадании кислоты или щелочи в глаза немедленно промыть глаза в течение трех минут большим количеством воды, а затем раствором гидрокарбоната натрия или борной кислоты.

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Каждый студент должен иметь лабораторный журнал - отдельную тетрадь для записей.

В лабораторном журнале студент выполняет отчеты по лабораторным работам, домашние задания, решает задачи, отвечает на контрольные вопросы.

Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после выполнения опыта.

Отчеты по выполненным лабораторным работам должны содержать:

- 1) название лабораторной работы,
- 2) названия всех проделанных опытов,
- 3) после названия опыта записывается уравнение проделанной реакции, в котором указываются осадки (\downarrow) и их окраска, газы (\uparrow), изменения окраски растворов,
- 4) задания, указанные в методическом руководстве,
- 5) выводы по каждому опыту и общий вывод по работе.

1. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ

Цель работы - изучение изменения кислотно-основных свойств гидроксидов в периодах и группах периодической системы Д.И. Менделеева.

Периодическая система Д.И. Менделеева - естественная система химических элементов, созданная на основе периодического закона.

Положение элемента в периодической системе определяет физико-химические свойства соответствующих им простых веществ и химических соединений.

Периодичность свойств химических соединений удобно проследить на примере оксидов и гидроксидов. Оксиды и гидроксиды относятся к основным породообразующим минералам, они широко распространены и составляют 17% от массы земной коры.

В табл.1.1. приведены наиболее часто встречающиеся реакции взаимодействия оксидов и гидроксидов с водой.

Кисотно-основные свойства соединений можно объяснить на основе электростатических представлений. Ослабление основных и усиление кислотных свойств гидроксидов связано с изменением поляризующего действия элемента, образующего гидроксид, на группу OH⁻. Поляризующее действие катиона сильно зависит от его строения и может быть охарактеризовано следующими закономерностями:

1) Поляризующее действие иона очень быстро возрастает с увеличением его заряда;

Таблица 1.1

Кислотно-основные реакции оксидов и гидроксидов

Тип оксида (гидроксида)	Типичная реакция
Сильно - кислый	$\text{SO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-}(\text{р}) + 2\text{H}^+(\text{р})$
Слабо - кислый	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{р}) + \text{H}^+(\text{р})$
Амфотерный	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{к}) \Rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{\text{H}^+(\text{р})} \text{Zn}^{2+}(\text{р}) + \text{H}_2\text{O} \\ \xrightarrow{\text{OH}^-(\text{р})} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{р}) \end{cases}$
Слабо - основной	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{к}) \Leftrightarrow \text{FeOH}^+(\text{р}) + \text{OH}^-(\text{р})$
Сильно - основной	$\text{Li}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Li}^+(\text{р}) + 2\text{OH}^-(\text{р})$

2) большое значение имеет строение внешней электронной оболочки, по этому признаку катионы разделяются на ионы с незаконченным внешним слоем, переходным от 8-электронного и 18-электронному (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) и ионы с 18-электронным внешним слоем (Zn^{2+} , Ag^+);

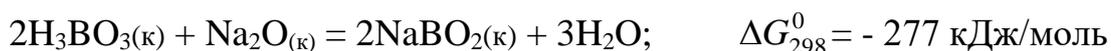
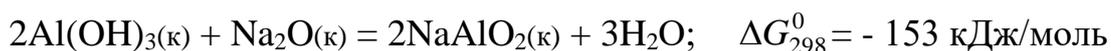
3) при сходном строении внешней электронной оболочки и равном заряде поляризующее действие иона возрастает по мере уменьшения его радиуса.

Итак, ослабление основных и усиление кислотных свойств гидроокси-сей связано с увеличением поляризующего действия катиона, т.е. с убыванием его радиуса и возрастанием положительной степени окисления, а также с увеличением числа внешних электронов. Например, если катион имеет малый заряд сравнительно большой радиус, его электростатическое притяжение к группе OH^- невелико и OH^- выступает в гидроксиде как единое целое. Поэтому типичными основаниями являются гидроксиды элементов, находящихся в главных подгруппах I и II групп периодической системы (KOH , NaOH), а также NH_4OH .

По мере увеличения поляризующего действия катиона возрастает ковалентность связей элемент-кислород и усиливается ионный характер связей $\text{O} - \text{H}$. Основные свойства гидроксидов ослабляются и появляются кислотные свойства. Из элементов II группы бериллий и цинк дают амфотерные гидроксиды, в (III) группе амфотерны гидроксиды алюминия, галлия, индия. Амфотерность характерна для большинства элементов четвертой группы периодической системы.

Когда катион имеет большой положительный заряд и малый радиус (что типично для неметаллов), усиление его поляризующего действия приводит к тому, что водород становится подвижным и преобладает диссоциация по кислотному типу. Среди элементов третьей группы гидроксид бора - типичная кислота. В четвертой группе кислотами являются гидроксиды углерода и кремния, однако, эти кислоты еще очень слабые. Гидроксиды многих элементов с максимальной степенью окисления пятой, шестой, седьмой групп - сильные кислоты.

Способность веществ к взаимодействию определяется изменением изобарно-изотермического потенциала (ΔG) химической реакции. Чем меньше алгебраическая величина энергии Гиббса химического процесса, тем больше вероятность ее протекания в данном направлении.



Увеличение отрицательного значения ΔG_{298}^0 свидетельствует об усилении кислотных свойств гидроксида бора H_3BO_3 .

1.1. Экспериментальная часть

ОПЫТ 1. Гидроксиды магния и кальция

Поместите в пробирку небольшое количество оксида магния или кальция и прибавьте 5 мл воды. Взболтайте содержимое пробирки и испытайте реакцию среды 1-2 каплями фенолфталеина. Составьте уравнение реакции взаимодействия оксида с водой. Сделайте вывод о характере гидроксида.

ОПЫТ 2. Получение и свойства гидроксида алюминия

В пробирку налейте 2 мл раствора соли алюминия и прибавьте примерно такой же объем раствора гидроксида аммония. Содержимое пробирки распределите в две пробирки. В одну из пробирок при взбалтывании прилейте по каплям разбавленный раствор серной кислоты до полного растворения осадка. Во вторую пробирку прилейте разбавленный раствор гидроксида натрия также до полного растворения осадка. Составить уравнение реакций. Сделайте вывод о характере гидроксида алюминия.

ОПЫТ 3. Двуокись углерода

Налейте в пробирку несколько мл воды и прибавьте 1-2 капли индикатора. Пропустите из аппарата Киппа в воду двуокись углерода до изменения окраски индикатора. Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о характере гидроксида.

ОПЫТ 4. Гидроксид кремния

В пробирку поместите раствор силиката натрия и пропустите через него углекислый газ из аппарата Киппа, при этом наблюдайте образование осадка гидроксида кремния. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод о кислотно-основном характере гидроксида кремния.

ОПЫТ 5. Оксид фосфора (V)

В пробирку поместите немного фосфорного ангидрида и добавьте несколько мл воды. Наблюдайте растворение, встряхивая пробирку. Испытайте реакцию среды индикаторами. Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод о характере гидроксида.

ОПЫТ 6. Гидроксиды олова (II) и свинца (II)

а) Налейте в пробирку 2 мл раствора хлорида олова. Добавьте по каплям разбавленный раствор щелочи до образования осадка. Содержимое пробирки разделите на две части. Подействовать на одну концентрированным раствором

щелочи, а на другую - соляной кислотой. Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о характере гидроксида олова.

б) Такой же опыт проделать с раствором соли азотнокислого свинца. На полученный гидроксид свинца подействовать азотной кислотой и щелочью. Почему для растворения гидроксида свинца нельзя воспользоваться соляной или серной кислотами? Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о характере гидроксида свинца.

1.2. Контрольные вопросы и задания

1. Сравнив результаты опытов, сделайте вывод, как изменяется характер гидроксидов элементов: Mg, Al, Si, P в третьем периоде слева

направо. Чем объясняется это изменение характера гидроксидов? Как оно связано с изменением металлических свойств элементов?

2. По результатам опытов сделайте вывод об изменении кислотно-основных свойств гидроксидов элементов: C, Si, Sn, Pb в главных подгруппах сверху вниз. Как увязать такое изменение характера гидроксидов с возрастанием порядкового номера элемента и изменением металлических свойств элементов?

3. Запишите кислородные соединения марганца со степенями окисления II, IV, VI, VII и покажите, как с увеличением степени окисления изменяется характер оксидов и соответствующих им гидроксидов.

4. Укажите, какая из сравниваемых двух кислот H_2SO_3 или H_2SO_4 является более сильной и как объяснить такое явление.

5. Какой из галогенов имеет наибольшее сродство к натрию, если энергия Гиббса для галогенидов натрия имеет следующую величину (кДж/моль):

$$\Delta G_{298}^0 \text{NaJ} = -237.2,$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{NaBr} = -347.7,$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{NaCl} = -384.0,$$

$$\Delta G_{298}^0 \text{NaF} = -541.0.$$

$$6. \text{MgO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{MgCO}_{3(к)}; \quad \Delta G_{298}^0 = -65.1 \text{ кДж/моль}$$

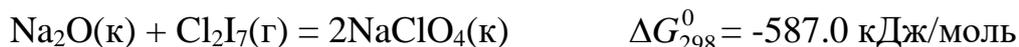
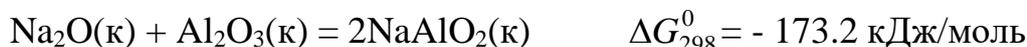
$$\text{BaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{BaCO}_{3(к)}; \quad \Delta G_{298}^0 = -217.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaCO}_{3(к)}; \quad \Delta G_{298}^0 = -131.9 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{SrO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{SrCO}_{3(к)}; \quad \Delta G_{298}^0 = -183.6 \text{ кДж/моль.}$$

Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов (расположите их в ряд) и как это согласуется со значением ΔG_{298}^0 образования рассматриваемых карбонатов из оксидов?

7. Как изменяется сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SeO}_4 - \text{H}_2\text{TeO}_4$?



Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов (расположите их в ряд) и как это согласуется со значениями ΔG_{298}^0 образования рассматриваемых солей из оксидов?

9. Укажите, какое из рассматриваемых двух соединений является более сильным основанием: а) гидроксид натрия или гидроксид цезия; б) гидроксид бария или гидроксид кальция? Объясните это изменение характера гидроксидов, исходя из расположения элементов в таблице Д.И. Менделеева.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Ц е л ь р а б о т ы - изучение скорости химической реакции и ее зависимости от концентрации и температуры.

Раздел химии, изучающей скорость химических реакций, называется химической кинетикой.

Скорость химической реакции - это изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Зависимость скорости химической реакции выражается законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ скорость выразится уравнением:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (\text{для гомогенной системы}),$$

где v - скорость реакции;

$[A]$, $[B]$ - молярные концентрации реагирующих веществ;

k - константа скорости реакции

(при $[A] = [B] = 1$ моль/л, k численно равна v).

Для реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ выражение скорости имеет следующий вид:

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Гомогенная система состоит из одной фазы - между реагентами нет поверхности раздела. Гетерогенная система состоит из двух и более фаз. Реакция в гетерогенной системе осуществляется на поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции не зависит от площади поверхности раздела фаз, так же как скорость гомогенной реакции не зависит от объема системы.

Концентрация твердого вещества принимается за единицу.

Зависимость скорости химической реакции от температуры описывается экспериментально найденным уравнением Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_1} , v_{t_2} - скорость реакции при температурах соответственно t_1 и t_2 ;

γ - температурный коэффициент скорости реакции,
равный обычно 2-4.

Эта зависимость может быть выражена в виде следующего правила: при увеличении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Зависимость скорости реакции от температуры более точно может быть выражена уравнением Аррениуса:

$$k = c \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции;

c - постоянная;

$E_{\text{акт}}$ - энергия активации;

R - универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/моль · К);

T - абсолютная температура.

Из уравнения Аррениуса следует, что скорость реакции с повышением температуры увеличивается по закону экспоненты, однако интенсивность теплоотвода в конкретных условиях реакции может возрасти только линейно. В этом случае возможен скачкообразный переход от стационарного режима к нестационарному, быстрое ускорение - самовоспламенение, или цепной взрыв. По такому механизму происходят взрывы метана и угольной

пыли в шахтах. Например, при повышении концентрации метана на несколько процентов достигается нижний предел взрываемости метана в воздухе, в тысячи раз ускоряется реакция окисления метана кислородом воздуха $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$. Концентрационные пределы взрыва-емости метана в воздухе от 5 до 15% по объему.

Одним из направлений в решении проблемы предупреждения взрывов метана и угольной пыли в шахтах, опасных по газу и пыли, является применение способов взрывозащиты, основанных на использовании распыленной воды или специальных химических соединений, которые играют роль отрицательных катализаторов (ингибиторов), теплопоглотителей в реакциях окисления углеводородов. Такие вещества носят общее название флегматизаторов горения. Этим свойством обладают гидрокарбонаты нат-рия и калия, гидрофосфаты аммония, бура и др.

2.1. Экспериментальная часть.

ОПЫТ 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

Соли тиосерной кислоты устойчивы в твердом состоянии и в раство-ре. Тиосерная кислота неустойчива и при получении распадается самопро-извольно по реакции



с образованием сернистой кислоты и свободной серы.

Постановка опыта основывается на следующем: в результате реак-ции между серной кислотой и тиосульфатом натрия образуется сера, вы-деляющаяся в виде белой мути. Время от начала реакции до момента появ-ления мути зависит от скорости этой реакции.

В три пробирки налить по 6 мл раствора серной кислоты.

В первую пробирку влить 6 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, быстро перемешать ее содержимое и одновременно включить секундомер. Отсчитать время (τ) до начала появления белой мути - коллоидной серы.

Во вторую пробирку влить смесь 4 мл раствора тиосульфата натрия и 2 мл воды. Наблюдать, через сколько секунд растворы сделаются мут-ными.

Результаты наблюдений записать по следующей форме, выразив зна-чения скоростей реакций в условных единицах (десятичных дробях!) в виде $\nu = 1/\tau$, где τ - время в секундах.

Относительная концентрация раствора тиосульфата натрия записана в условных единицах $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = v_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V_{\text{раствора}}$, где $V_{\text{раствора}}$ - общий объем раствора 12 мл. Тогда для первого случая $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 50%, для второго - 33% и третьего - 17%, что соответствует значениям 3а, 2в, а.

№ опыта	Объем в мл			Относит. концентр. $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Время до появления мути, τ	$v = \frac{1}{\tau}$
	раствора H_2SO_4	раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O			
1	6	6	0	3а		
2	6	4	2	2а		
3	6	2	4	а		

Результаты измерений необходимо представить в виде графика. На ось абсцисс наносят значения относительных концентраций в виде трех точек, отстоящих от начала координат на а, 2а, 3а, где а - произвольно выбранный отрезок. Из каждой точки восстанавливается перпендикуляр, длина которого соответствует значениям скоростей реакции в условных единицах. Далее следует обдумать, каким образом, пользуясь верхними концами этих перпендикуляров, провести линию, характеризующую зависимость скорости реакции от концентрации. Подсказкой будет служить математическое выражение для скорости изучаемой реакции, которое нужно записать согласно закону действия масс.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

ОПЫТ 2. Зависимость скорости реакции от температуры опыта

Налить в одну пробирку 5 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а другую - 5 мл раствора H_2SO_4 . Обе пробирки поместить в стакан с водопроводной водой. Спустя 5-7 минут измерить температуру воды и слить вместе содержимое обеих пробирок. Измерить время появления помутнения.

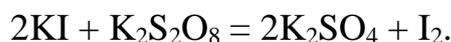
В две другие пробирки налить по 5 мл тех же растворов. Поместить пробирки в стакан с водой, нагретой на 10° выше, чем в предыдущем опыте. Через 5-7 минут слить содержимое пробирок. Измерить время до появления мути.

Повторить опыт, повысив температуру еще на 10° .

Результаты наблюдений выразить в виде графика, откладывая по оси абсцисс температуру опыта, по оси ординат - относительную скорость реакции. Сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

2.2. Контрольные вопросы и задания.

1. Реакция в водном растворе выражается уравнением:



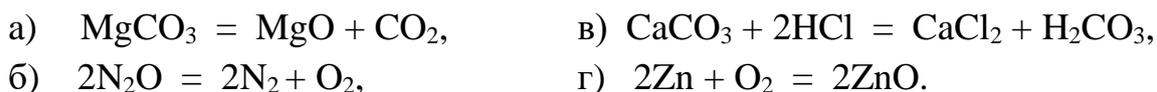
Как изменится скорость этой реакции при разбавлении реагирующей смеси в 2 раза?

2. Записать математические выражения для скорости следующих газовых реакций



Предсказать изменение скорости этих реакций при увеличении концентрации каждого из реагирующих веществ в 2 раза.

3. Записать выражения для скорости реакций



Как изменится скорость вышеуказанных реакций, если:

- а) увеличить концентрацию исходных веществ в 2 раза;
б) увеличить давление в 2 раза.

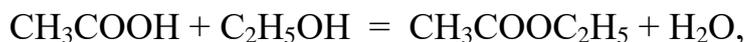
4. Срок хранения флотационного реагента, поступившего на обогательную фабрику, согласно техническим условиям составляет при температуре 20°C 2 месяца. Воспользовавшись правилом Вант-Гоффа, рассчитать срок годности этого флотореагента, если на складе фабрики под-держивается 0°C, а температурный коэффициент скорости разложения равен 2.

5. Во сколько раз изменится скорость реакции



если концентрация оксида азота уменьшится в 2 раза, а концентрация кислорода увеличивается в 2 раза?

6. Реакция протекает по уравнению



концентрацию CH_3COOH увеличили от 0.3 до 0.45 моль/л, а концентрацию $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ увеличили от 0.4 до 0.8 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

7. Кальцинированная сода (безводная Na_2CO_3) используется в виде раствора в качестве регулятора щелочности флотационного процесса. При температуре 55°C сода растворяется в 6 раз быстрее, чем при 15° . Рассчитать температурный коэффициент скорости растворения соды.

8. Для приготовления раствора силиката натрия требуемой плотности, используемого в качестве подавителя пустой породы, твердые прозрачные куски силикат-глыбы Na_2SiO_3 загружают в воду: нагревают до 95° и ведут перемешивание в течение четырех часов. Какой срок потребуется для получения раствора необходимой концентрации, если поддерживать температуру 90° ($\gamma = 2$)?

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ц е л ь р а б о т ы - Изучение влияния концентрации на сдвиг химического равновесия.

Многие реакции идут не до исчезновения исходных веществ, а до состояния, не изменяющегося во времени, когда в реакционной смеси можно обнаружить как исходные вещества, так и продукты реакции. Такое состояние системы называется химическим равновесием.

С термодинамической точки зрения состояние равновесия характеризуется тем, что система достигает минимального значения энергии Гиббса (при заданных температуре, давлении и общем составе).

С кинетической точки зрения при равновесии скорости процессов образования продуктов реакции из исходных веществ и исходных веществ из продуктов выравниваются. Скорость достижения равновесия в зависимости от природы процесса, условий, а также наличия подходящих катализаторов может варьировать от малых долей секунды до веков и тысячелетий.

Если равновесие достигнуто, то для реакции



называемая константой равновесия, принимает определенное значение.

Константа равновесия зависит от температуры, но не зависит от конкретных количеств реагентов и порядка их взаимодействия.

Изменение равновесных концентраций при внешнем воздействии называется с м е щ е н и е м х и м и ч е с к о г о р а в н о в е с и я .

Основным законом, управляющим смещением равновесия, служит принцип Ле-Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону, указываемую

воздействием, до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно оказанному воздействию».

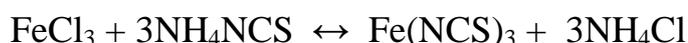
Внешним воздействием, смещающим равновесие, может быть изменение температуры, давления, концентрации одного или нескольких веществ, участвующих в реакции. «Смещение равновесия в сторону, указанную воздействием» означает, что при повышении давления преимущество получает процесс, ведущий к уменьшению объема, т.е. к тому же результату, что и само воздействие. Нагревание ведет к увеличению роли эндотермического процесса, т.е. процесса, увеличивающего запас энергии в системе (эндотермические реакции идут с поглощением тепла, а экзотермические - с его выделением).

Увеличение концентрации одного из веществ приводит к смещению равновесия в сторону расходования этого вещества.

3.1. Экспериментальная часть

ОПЫТ 1. Влияние концентрации веществ на смещение химического равновесия.

Реакция между хлоридом железа и тиоцианатом аммония протекает по уравнению:



Красная окраска образовавшегося раствора обусловлена содержанием в нем тиоцианата (роданида) железа. По изменению интенсивности этой окраски можно судить о направлении смещения равновесия при изменении концентрации какого-либо реагирующего вещества.

В одной пробирке приготовить смесь (по 4 мл) разбавленных растворов FeCl_3 и NH_4NCS . Полученный окрашенный раствор разлить поровну в 4 пробирки.

В первую пробирку добавить 2 капли насыщенного раствора FeCl_3 . Во вторую пробирку добавить несколько кристалликов NH_4NCS (или KNCS). В третью пробирку всыпать немного твердой соли NH_4Cl (или KCl). Четвертую пробирку оставить для сравнения.

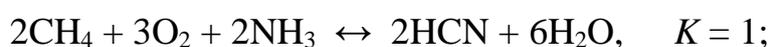
Записать уравнение химической реакции и выражение для константы равновесия. Сделать выводы о влиянии концентрации веществ на смещение химического равновесия с использованием принципа Ле-Шателье.

Форма записи

Что добавлено	Изменение интенсивности окраски	Смещение равновесия
1. FeCl ₃	более интенсивная	вправо
2. NH ₄ NCS
3. NH ₄ Cl

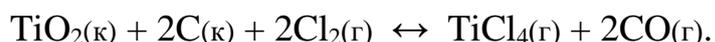
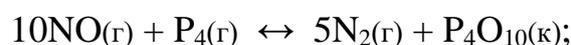
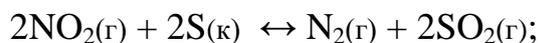
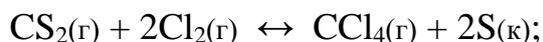
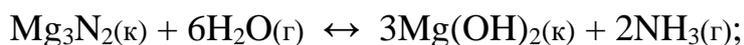
3.2. Контрольные вопросы и задания

1. К гомогенных химических системах при постоянных давлении и температуре установилось состояние равновесия:



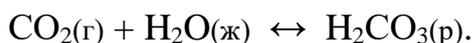
По данным значениям констант равновесия укажите, реагенты или продукты будут преобладать в равновесной смеси веществ. На основании закона действующих масс составьте выражения для констант равновесия.

2. В гетерогенных химических системах установилось состояние равновесия:

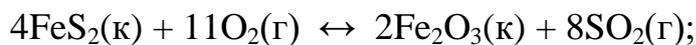


На основании закона действующих масс составьте выражения для констант равновесия.

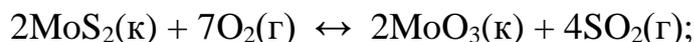
3. За последние 100 лет количество углекислого газа, поступающее за счет сжигания ископаемого топлива, возросло в 50 раз, а парциальное давление CO₂ в атмосфере за это же время увеличилось в 1.2 раза. Объясните это соотношение, допустив, что CO₂ поглощается океаном:



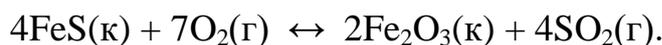
4. Рассчитать равновесный выход диоксида серы в реакциях окислительного обжига сульфидных минералов - пирита, молебденита, пирротина, если в состоянии равновесия количество SO_2 равно 0.4 моль, а начальный объем O_2 составлял 33.6 л (н.у.):



пирит



молибденит



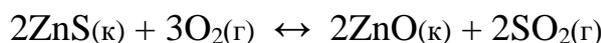
пирротин

5. Равновесный процесс, протекающий в подземных пещерах при образовании сталактитов и сталагмитов, можно описать уравнением



Напишите выражение для константы равновесия этого процесса. Укажите, в какую сторону сдвигается равновесие а) при улетучивании CO_2 , б) испарении воды, в) увлажнении атмосферы в пещерах.

6. Состояние равновесия реакции окисления сфалерита



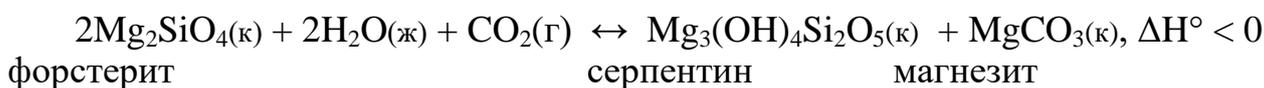
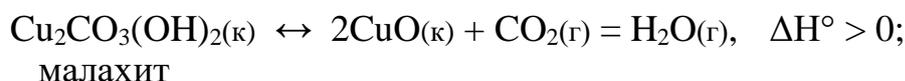
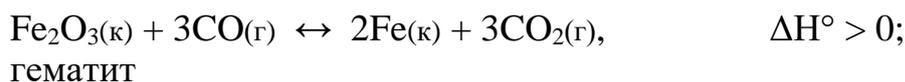
установилось при равновесной концентрации диоксида серы, равной 0.25 моль/л. Рассчитать исходную концентрацию кислорода.

7. В герметически закрытом сосуде объемом 0.25 л проводят реакцию восстановления антимонита



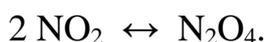
Равновесная концентрация каждого газообразного вещества равна 0.3 моль/л. Для смещения равновесия добавляют 0.1 моль CO . Определить новые равновесные концентрации CO и COS .

8. Определить, влево или вправо сместится положение равновесия реакций



при следующих воздействиях: а) введение избытка диоксида углерода, б) нагревание, в) увеличение давления.

9. На некоторых предприятиях систематически из труб в атмосферу выбрасываются оксиды азота, что можно наблюдать как газ красно-желто-го цвета (лисий хвост). Объяснить причину различной интенсивности ок-раски этого газа в зависимости от времени года (лето, зима), если известно, что NO_2 - бурый газ при -11°C превращается в димер N_2O_4 - бесцветные кристаллы, а при обычных условиях существует смесь NO_2 и N_2O_4



Укажите знак при ΔH в этом уравнении.

4. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ц е л ь р а б о т ы - Изучение смещения ионного равновесия в вод-ных растворах.

Э л е к т р о л и т а м и называют вещества, диссоциирующие в рас-творах (или расплавах) на и о н ы и способные проводить электрический ток. Распад вещества на ионы называется электролитической диссоциаци-ей. Перенос тока в растворах (и расплавах) электролитов осуществляется положительными и отрицательными ионами, которые называются катио-нами и анионами. К электролитам относятся соли, кислоты и основания.

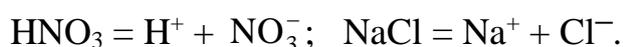
Для количественной характеристики электролитической диссоциа-ции используется степень диссоциации α - доля моля электролита, сущест-вующая в растворе в виде ионов:

$$\alpha = C/C_0,$$

где C - концентрация молекул, распавшихся на ионы, моль/л;

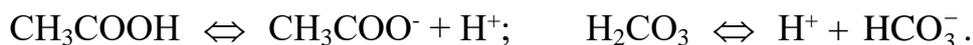
C_0 - исходная концентрация раствора, моль/л.

По величине степени диссоциации все электролиты делятся на силь-ные и слабые. К сильным относятся те электролиты, α - степень диссоциа-ции которых равна единица, т.е. $C = C_0$. Распад на ионы сильных электро-литов протекает необратимо. В растворе сильного электролита не может быть недиссоциированных молекул.



К сильным электролитам относятся практически все соли, гидрокси-ды щелочных и щелочно-земельных металлов и некоторые кислоты (на-пример, HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HBr , HI , HClO_4)

Степень диссоциации слабых электролитов меньше единицы ($C < C_0$). Их ионизация протекает обратимо:



Константу равновесия электролитической диссоциации слабого электролита называют константой диссоциации. Например, при 298 К

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1.8 \cdot 10^{-5}.$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 4.4 \cdot 10^{-7}.$$

Из величин констант видно, что угольная кислота по первой ступени электролит более слабый, чем уксусная кислота.

Степень и константа ионизации слабого электролита связаны зависимостью (закон Оствальда):

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_0}{1 - \alpha}.$$

Если степень ионизации электролита значительно меньше единицы, то уравнение можно записать $K = \alpha^2 \cdot C_0$, откуда следует, что α возрастает с разведением раствора.

В чистой воде кроме молекул H_2O содержатся протоны и гидроксид-ионы, при этом

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л (25}^\circ \text{C)}.$$

Содержание протонов и гидроксид-ионов выражают также через водородный показатель $\text{pH} = 1g [\text{H}^+]$. При $\text{pH} = 7$ среду водного раствора называют нейтральной, при $\text{pH} < 7$ - кислотной и при $\text{pH} > 7$ - щелочной.

Каковы пределы значений pH в природе? Рудничные воды выветривающихся колчеданных месторождений, содержащие свободную серную кислоту, имеют pH около 2, а воды окисляющихся месторождений само-родной серы в песчаниках - еще ниже. Воды кратерных озер имеют pH 1-3, торфяных болот около 4, буроугольных месторождений около 5, pH дождевой воды примерно 5.5. Обычные грунтовые воды имеют pH 6.5 - 8.5, морская вода (в зависимости от времени года, ее температуры, количества растворенной в ней углекислоты, органических кислот, привнесенных ре-ками) колеблется от 8.2 до 8.5. В содовых озерах pH достигает 9-10.

4.1. Экспериментальная часть

ОПЫТ 1. Сравнение относительной силы кислот

В одну пробирку наливают 1-2 мл 2М раствора уксусной кислоты, в другую - столько же раствора соляной кислоты той же концентрации. В обе пробирки добавляют небольшое количество мелко измельченного известняка. Взбалтывая пробирки с содержимым, наблюдать, одинаково ли быстро растворяется CaCO_3 во взятых кислотах.



Интенсивность выделения CO_2 при этой реакции служит относительным индикатором концентрации водородных ионов. Рассчитайте, во сколько раз концентрация протонов в растворе HCl больше, чем в растворе CH_3COOH , если $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

Напишите уравнения диссоциации обеих кислот.

ОПЫТ 2. Влияние концентрации одноименных ионов на ионизацию слабой кислоты.

К 1-2 мл 2М раствора уксусной кислоты в двух пробирках прибавьте 2 капли метилоранжа. Отметьте окраску индикатора. Добавьте при перемешивании в одну пробирку несколько кристалликов ацетата аммония до изменения цвета раствора. Как изменился рН раствора? Объясните изменение рН, применяя правило Ле Шателье и используя выражение константы диссоциации CH_3COOH

ОПЫТ 3. Влияние концентрации одноименных ионов на ионизацию слабого основания.

В две пробирки наливают по 1-2 мл 2М раствора гидроксида аммония и по 2 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавляют при перемешивании несколько кристалликов ацетата аммония до изменения цвета раствора. Объясните причину наблюдаемого изменения окраски на основании уравнения диссоциации NH_4OH , принципа Ле Шателье и константы диссоциации NH_4OH .

ОПЫТ 4. Определение характера диссоциации гидроксидов

В три пробирки наливают по 2-3 мл растворов: в 1-ю - силиката натрия, во 2-ю - сульфата никеля, в 3-ю - сульфата цинка. До начала выпадения осадков гидроксидов добавляют по каплям в 1-ю - раствор серной кислоты, а во 2-ю - раствор гидроксида натрия.

Содержимое каждой пробирки взбалтывают и разливают каждый осадок гидроксидов на две пробирки. В одну пробирку добавляют разбавленной кислоты, а в другую концентрированной щелочи. На основании наблюдений за

растворением осадков кремниевой кислоты, гидроксида никеля и гидроксида цинка в кислоте и щелочи сделайте вывод о кислотно-основном характере электролитической диссоциации этих гидроксидов.

Напишите уравнения диссоциации гидроксидов.

4.2. Контрольные вопросы и задания

1. Присутствие каких ионов можно ожидать в водном растворе сернистой кислоты H_2SO_3 ? Запишите выражения для констант диссоциаций этой кислоты.

2. Почему константа электролитической диссоциации служит более удобной характеристикой, чем степень диссоциации?

3. Объясните, почему соли являются сильными электролитами. На примере NaHCO_3 укажите характер химических связей, по которым электролитическая диссоциация протекает в водном растворе: а) практически полностью; б) частично; в) отсутствует.

4. Укажите, корректно ли сопоставлять такие свойства, как растворимость вещества и способность его к электролитической диссоциации.

5. В практике флотации используются процессы с низкими и высокими значениями pH флотационной пульпы. Можно ли приготовить растворы с pH 0, -1, -2, 14, 15, 16?

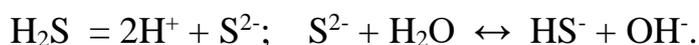
6. Вычислите концентрацию ионов водорода в 1М (9.45 %-ном) растворе серной кислоты, pH которого - 0.005. Объясните полученный результат.

7. В Первоуральске выпал кислотный дождь, водородный показатель которого равен 2.5. Во сколько раз превышена концентрация иона водорода, если обычная дождевая вода имеет pH = 5.5?

8. Шахтные воды Кизеловского бассейна содержат 0.01 г/л ионов водорода. Рассчитайте водородный показатель этих вод, концентрацию OH^- ионов. Укажите, кислотный или щелочной характер имеют эти воды.

9. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода, если к 1 литру раствора уксусной кислоты с концентрацией 0.005 моль/л прибавить 0.05 моль ацетата натрия, считая, что концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты, как и объем раствора остаются практически постоянными? $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

10. Для оценки pH раствора сероводорода студент записал следующие уравнения:



Таким образом, студент сделал вывод, что среда щелочная. Найдите ошибки в его рассуждениях.

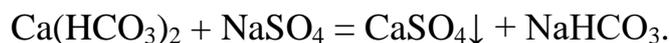
5. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Цель работы - выявление закономерностей протекания реакций ионного обмена в растворах электролитов.

Минералы и горные породы в условиях земной поверхности стремятся перейти в более устойчивые соединения. Известняки медленно растворяются в водах, содержащих углекислоту, образуя гидрокарбонат кальция. Грунтовые воды, содержащие $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, реагируют с сульфатно-хлоридно-магниевыми (морскими) водами. При этом осаждаются гипс и доломит:



Так озера морского типа превращаются в озера континентального типа. Сульфатно-натриевые воды - результат выщелачивания горных пород, могут образовывать содовые озера.



Изверженные горные породы выветриваются, в полевых шпатах содержание алюминия увеличивается от ранних пород к поздним. При этом из них выносятся катионы щелочноземельных металлов. Например, из анорита образуется каолинит



В результате воздействия растворов, содержащих в повышенных концентрациях ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} , происходит доломитизация известняков



Если химическая реакция протекает, то она отличается следующими признаками:

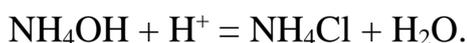
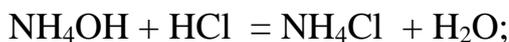
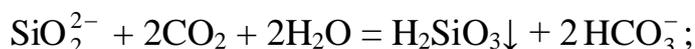
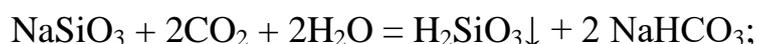
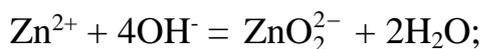
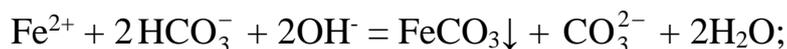
происходит образование осадка, или растворение осадка, или изменяется цвет осадка или раствора, или появляются пузырьки газа.

Сущность ионных реакций обмена сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Равновесия ионных реакций в растворах смещаются в сторону образования слабых электролитов (слабых кислот, слабых оснований, воды) и сильных электролитов (осадков, летучих веществ).

Все кислые соли в воде растворяются, основные соли, как правило, нерастворимы.

В ионных уравнениях сильные, хорошо растворимые электролиты записываются в форме ионов, а слабые электролиты, газы и осадки - в виде молекул.

Рассмотрим следующие примеры реакций. Запишем их сначала в молекулярной форме, а затем в виде кратких ионных уравнений.



5.1. Экспериментальная часть

ОПЫТ 1. Образование осадков

а) В две пробирки наливают по 2 мл раствора хлорида бария и добавляют в одну пробирку сульфата натрия, а в другую - нитрата калия. Написать молекулярное и ионное уравнения и сделать вывод, в каком случае соль реагирует с другой солью;

б) В две пробирки наливают по 2 мл раствора сульфата меди. В одну пробирку добавляют 1 мл очень разбавленный (1%-ный) раствор гидроксида натрия, а в другую - столько же разбавленного раствора той же щелочи. Написать молекулярные и ионные уравнения, указав окраску образующихся осадков и учитывая, что в первом случае образуется основной сульфат меди $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Сделайте вывод об условиях образования основной соли и гидроксида. Осадки сохранить для выполнения опыта 2б;

в) В две пробирки наливают по 2 мл раствора хлорида кобальта. В одну пробирку добавляют разбавленного раствора щелочи до образования синего осадка основной соли. Во вторую пробирку приливают еще столько же щелочи и нагревают с целью получения гидроксида кобальта розового цвета. Содержимое пробирок оставляют для проведения опыта 2в. Написать молекулярное и ионные уравнения, указав цвет осадков.

ОПЫТ 2. Растворение осадков.

а) Наливают в пробирку известковую воду $\text{Ca}(\text{OH})_2$, через этот раствор пропускают углекислый газ из аппарата Киппа. Наблюдают образование белого осадка средней соли, продолжают пропускать пузырьки CO_2 до растворения белого осадка и получения бесцветного прозрачного раствора кислой соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Написать молекулярные и ионные уравнения образования карбоната кальция и растворения его. Сделать вывод об условии получения кислой соли.

б) В обе пробирки опыта 1б добавляют серной кислоты до растворения осадков. Написать молекулярные и ионные уравнения реакции растворения. Объяснить причину сдвига ионного равновесия;

в) Берут пробирки с осадками опыта 1в. В пробирку с синим осадком добавляют хлороводородной кислоты, в пробирку с розовым осадком - разбавленной щелочи. Напишите молекулярные и ионные уравнения. Наблюдать растворение одного из осадков. Дать объяснения наблюдениям.

О П Ы Т 3. Образование газообразного вещества

Все сульфиты, растворимые и нерастворимые в воде, разлагаются минеральными кислотами с выделением диоксида серы, который определяют как запах горящей серы.

К раствору сульфита натрия приливают разбавленной серной кислоты. Обнаруживают запах SO_2 , стараясь запомнить его. Это позволит впредь распознавать диоксид серы органолептически.

Написать молекулярное и ионное уравнение реакции.

О П Ы Т 4. Образование слабых электролитов

а) Наливают в пробирку 1-2 мл раствора ацетата натрия и добавляют разбавленной серной кислоты. Определяют по запаху образующуюся уксусную кислоту;

б) Наливают в пробирку 1-2 мл раствора хлорида аммония и добавляют разбавленной щелочи. Определяют по запаху выделяющийся аммиак;

в) Наливают в пробирку 3 мл раствора сульфата хрома (III) и приливают к нему по каплям раствор разбавленной щелочи до появления серо-зеленого осадка гидроксида хрома.

Содержимое пробирки разделяют на две части. К одной части приливают раствор серной кислоты, к другой - раствор щелочи. Сравнить цвет полученных растворов. Сделать вывод о характере гидроксида хрома.

Для опытов а), б), в) написать молекулярные и ионные уравнения реакций, объяснить причины сдвига ионных равновесий.

Сделать вывод, в каком направлении протекают реакции ионного обмена в растворах электролитов.

5.2. Контрольные вопросы и задания

1. Составить в молекулярном виде уравнения реакций растворения следующих малорастворимых минералов:

а) стронцианит SrCO_3 переводят в водный раствор насыщением CO_2 суспензии минерала в воде;

б) сассолин $\text{V}(\text{OH})_3$ обрабатывают избытком раствора едкого натра;

в) гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ хорошо растворяется известковым молоке;

г) азурит $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ обрабатывают хлороводородной кислотой;

д) гетит Fe_2O_3 хорошо растворяется в серной кислоте;

е) гемиморфит $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ нагревают в растворе гидроксида натрия;

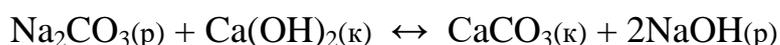
ж) брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ разлагается раствором серной кислоты;

з) борнит $\text{FeS} \cdot \text{CuS} \cdot 2\text{Cu}_2\text{S}$ обрабатывают соляной кислотой.

2. При смешении водных растворов одного из следующих веществ: NaOH , KOH , CsOH концентрацией 1 моль/л с одинаковыми объемами 1М раствором HCl , HBr , HNO_3 , HClO_4 выделяется примерно одно и то же количество теплоты, составляющее 55-59 кДж/моль. О чем это свидетельствует? Напишите уравнения реакции в ионном виде.

3. При смешении 1М водных растворов одной из следующих кислот: азотной, уксусной, бензойной с одинаковыми объемами 1М растворов KOH обнаруживаются различные тепловые эффекты. Объясните, приведя уравнения реакций в молекулярно-ионном виде.

4. Укажите причины, по которым реакция



обратима, составьте выражение для константы равновесия. Почему в этом процессе образуется только разбавленный раствор гидроксида натрия, а получение концентрированного раствора невозможно?

5. Для переработки карбонатных марганцевых руд предложен способ, основанный на выщелачивании их раствором хлорида кальция:



Можно ли регенерировать раствор хлорида кальция и вывести одновременно марганец в осадок добавлением к продуктам выщелачивания суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$? Напишите уравнение реакции.

6. Растворение соли слабой кислоты в растворах кислот должно проходить тем быстрее, чем больше концентрация ионов водорода. Однако кальцит CaCO_3 растворяется в растворе уксусной кислоты быстрее, чем в растворе серной. Почему?

7. В 250 мл раствора содержится 1 г NaOH . Вычислите молярную концентрацию и pH этого раствора.

8. Кислые растворы имеют кислый вкус, щелочные - вкус мыла. Сливаются равные объемы растворов хлороводородной кислоты и гидроксид натрия одинаковой концентрации. Какой вкус полученного раствора?

9. Гашеную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ используют при флотации для создания щелочной среды (pH 12 и более), отделения пирита от сфалерита и сульфидов меди. Как изменяется pH растворов извести при хранении их в открытых емкостях? Напишите уравнение реакции.

6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Ц е л ь р а б о т ы - Изучение свойств водных растворов, связанных с реакцией гидролиза солей.

Природные воды часто не бывают нейтральными, а имеют либо кислую, либо щелочную среду вследствие гидролиза. При химическом выветривании известняков образуются щелочные растворы, а пиритсодержащих - кислые. Изменение нейтральной реакции среды водного раствора - признак гидролиза соли, обменной химической реакции, протекающей с участием воды. Однако не все соли вступают в реакцию гидролиза. Если растворить в воде хлорид калия KCl , нейтральная реакция среды (pH = 7), характерная для чистой воды, не изменится. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (NaCl , LiNO_3 , CsBr и т.п.), в реакцию гидролиза не вступают.

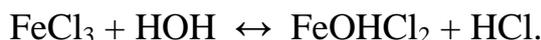
С водой взаимодействуют: 1) соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами (NH_4Cl , CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.); 2) соли, образованные слабыми кислотами и сильными основаниями (Na_2S , KCN , BaCO_3 и т.п.); 3) соли, образованные слабыми основаниями и слабыми

кислотами ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и т.п.).

Из рассмотренных примеров следует, что в реакцию с водой вступают катионы слабых оснований и анионы слабых кислот. Если эти ионы многозарядны (Fe^{3+} , Cu^{2+} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} и т.п.), их взаимодействие с водой обычно идет до образования основного или кислого иона (первая ступень гидролиза). Например, соль FeCl_3 , образованная слабым основанием с сильной кислотой, подвергается гидролизу по катиону:



Или в молекулярной форме:

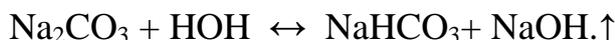


В результате гидролиза соли FeCl_3 появляется избыток катионов H^+ и раствор приобретает кислую реакцию, $\text{pH} < 7$.

Гидролизу по аниону подвергаются соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой. В качестве примера запишем уравнение гидролиза соли Na_2CO_3 в ионном виде:

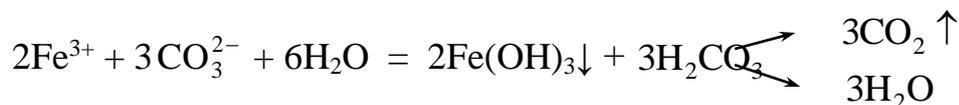
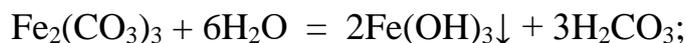


И в молекулярной форме:

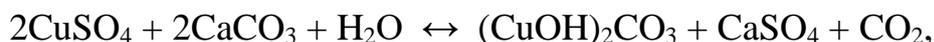


Избыток анионов OH^- придает раствору щелочную реакцию, $\text{pH} > 7$.

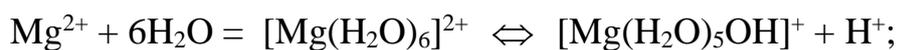
Если же соль образована слабым малорастворимым основанием и слабой летучей кислотой, то происходит полный необратимый гидролиз. В таблице растворимости такие соли обозначены прочерком, означающим, что эти соли в водных растворах не существуют. Например, гидролиз карбоната железа (III):



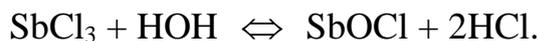
т.е. карбонат железа (III) может существовать только в виде сухой соли, а в растворе он подвергается полному гидролизу, образуя труднорастворимый гидроксид железа (III) и слабую летучую угольную кислоту. В подобных случаях в осадок выпадает наименее растворимый из возможных продуктов гидролиза. Так, растворимость $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ меньше, чем $\text{Cu}(\text{OH})_2$, поэтому в зоне окисления минералов меди в известняках встречается малахит



В водном растворе положительные ионы металлов гидратированы. Многие из них связывают воду так прочно, что их можно рассматривать как комплексные ионы. Гидролиз солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, происходит за счет молекул воды, входящих в комплексный ион. При этом катион металла выталкивает за пределы внутренней сферы одноименно заряженный ион водорода из молекулы воды, среда становится кислой. Например, при гидролизе хлорида магния координационное число Mg^{2+} равно шести



Ионы Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , V^{4+} обладают настолько сильным поляризующим действием, что выталкивает из молекулы воды оба иона водорода, вследствие чего образуются ионы BiO^+ висмутил, SbO^+ антимонид, TiO^{2+} титанил, VO^{2+} ванадил.



6.1. Экспериментальная часть

О П Ы Т 1. Образование основной соли при гидролизе

В три пробирки наливают по 3-4 капли нейтрального раствора лак-муса и добавляют по 2 мл растворов: в одну пробирку - дистиллированной воды, в другую - сульфата натрия, в третью - сульфата алюминия. Сравнивают окраску индикатора в воде и растворах солей. Сделать вывод о возможности гидролиза.

Написать молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза: отразить отсутствие гидролиза в пробирке с раствором Na_2SO_4 .

О П Ы Т 2. Образование кислой соли при гидролизе

В две пробирки наливают по 3-4 капли нейтрального раствора фенолфталеина и добавляют по 2 мл растворов: хлорида натрия и карбоната натрия. Сравнивают окраску индикатора в воде и растворах солей.

Сделать вывод о возможности гидролиза.

Написать молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза: отразить отсутствие гидролиза а пробирке с раствором $NaCl$.

О П Ы Т 3. Смещение равновесия гидролиза

Налить в пробирку 1-2 мл раствора нитрата висмута $Bi(NO_3)_3$ и разбавить его водой в 3-5 раз. Наблюдать образование осадка, т.е. помутнение раствора.

Составить молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза, зная, что труднорастворимым продуктом является соль BiONO_3 .

В пробирку с осадком BiONO_3 прибавить несколько капель концентрированной азотной кислоты. Наблюдать растворение осадка. Объяснить наблюдаемое, исходя из уравнения гидролиза.

О П Ы Т 4. Влияние нагревания на гидролиз ацетата натрия

К 3-4 мл раствора уксуснокислого натрия CH_3COONa прибавить 1-2 капли фенолфталеина и нагреть до кипения. Обратит внимание на появление розовой окраски, исчезающей при охлаждении раствора.

Написать ионное и молекулярное уравнение реакции гидролиза уксуснокислого натрия. Объясните различие окраски при нагревании и охлаждении раствора.

О П Ы Т 5. Полный гидролиз (совместный гидролиз)

К 1-2 мл раствора сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ прилить такой же объем раствора карбоната натрия Na_2CO_3 . Наблюдать выделение углекислого газа и образование осадка гидроксида алюминия. Написать молекулярное и ионное уравнение совместного гидролиза взятых солей.

6.2. Контрольные вопросы и задания

1. На некоторых обогатительных фабриках иногда барабаны (емкости) из-под цианида натрия обезвреживают 10%-ным раствором железного купороса FeSO_4 . Напишите уравнения реакции, ведущих к образованию в этих условиях циановодородной кислоты, и покажите тем самым, что такой способ растворения цианидов абсолютно недопустим. При подкислении до $\text{pH} \leq 9$ работать с растворами цианида натрия опасно; безопасно при $\text{pH} > 10$.

2. Раствор основания и раствор кислоты смешивают в эквивалентных соотношениях. Для каких из перечисленных пар раствор будет иметь нейтральную реакцию:

- а) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$, б) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$, в) $\text{NaOH} + \text{HCl}$,
г) $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$?

3. Сточные воды обогатительных фабрик, содержащие гидрокарбонат кальция, очищают от коллоидных примесей (удалить которые отстаиванием и фильтрованием невозможно) добавлением к ним сульфата алюминия. Образующийся хлопьевидный $\text{Al}(\text{OH})_3$ обволакивает коллоидные частицы

примесей и вызывает их осаждение. Объясните образование $\text{Al}(\text{OH})_3$ и напишите уравнение реакции.

4. Определить, возможна ли реакция окисления сфалерита кислородом воздуха в стандартных условиях, если



ΔG_{298}^0 , кДж/моль -201 -237 -2564

Сделайте вывод о кислотности рудничных вод, содержащих в качестве продукта выветривания сульфат цинка, записав уравнение реакции гидролиза в молекулярном и ионном виде.

5. При окислении пирита, преобладающего в колчеданных рудах, кислородом, растворенным в воде, выделяется сульфат железа (III). Поступая с нисходящим током растворов в нижние горизонты, он реагирует с породой. Сделайте вывод о составе породы, если наблюдается совместное образование гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимонита $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата железа (III) и породы.

6. Объясните, приведя молекулярно-ионное уравнение, почему при нагревании раствора NaHCO_3 реакция среды из слабощелочной переходит в сильнощелочную.

7. В водном растворе хлорида цинка при нагревании происходит растворение кусочка металлического цинка. Напишите уравнения реакции, объясняя причину выделения водорода.

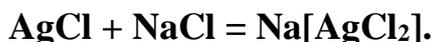
8. В жесткой воде ионы железа обычно присутствуют в виде гидрокарбоната железа (II). При хранении такой воды в открытых сосудах, железо окисляется кислородом воздуха, вода мутнеет из-за выпадения в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Напишите уравнение реакции, в результате которой образуется гидроксид железа (III).

РАБОТА 1. Комплексные соединения

Цель работы - познакомиться с методами получения комплексных соединений и их свойствами.

Широко распространены среди минералов комплексные соединения. Комплексные соединения содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центрального атома или иона и связанных с ним молекул или ионов лигандов. Центральный атом - комплексообразователь - обычно представляет собой акцептор, а лиганды - доноры электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная связь. Комплексообразователь и лиганды образуют

внутреннюю сферу комплексного соединения, которая в растворах сохраняет индивидуальность, хотя может иметь место и диссоциация. За счет устойчивости внутренней сферы можно перевести в водный раствор малорастворимые минералы. Например, кераргирит AgCl , плохо растворимый в воде, растворяется под действием насыщенного раствора хлорида натрия



Шарпит $\text{UO}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ переходит в насыщенный раствор соды, образуя $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Нантоцит растворяется при обработке концентрированным раствором гидроксида аммония:

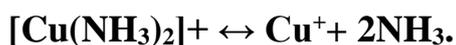


Устойчивые комплексные соединения $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др. служат в качестве подавителей флотации при обогащении руд. Образование комплексных соединений происходит при умягчении воды, при защите металлов от коррозии и многих других процессах, используемых в горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности.

В водных растворах комплексные соединения полностью распадаются на ионы внутренней и внешней сферы



Комплексные ионы диссоциируют только частично, ведут себя как слабые электролиты



Константа равновесия этого процесса называется константой нестойкости (K_H):

$$K_H = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{NH}_3}^2}{C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}}.$$

Чем устойчивее комплексный ион в растворе, тем меньше величина константы нестойкости.

Опыт 1. Диссоциация сульфата железа - аммония

Налить в три пробирки по 2-3 мл раствора соли $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. В первую пробирку добавить несколько капель раствора тиоцианата калия KSCN . О наличии, какого иона в растворе свидетельствует появление характерной красной окраски?

Во вторую пробирку добавьте несколько капель 30% -ного раствора щелочи. Слегка нагреть. Какой ион образует бурый осадок, а какой обус-

ловливает появление запаха аммиака? В третью пробирку добавить 1 мл хлорида бария. Какая соль вы падет в осадок?

На три вышеприведенных вопроса ответить, записав четыре уравнения реакций в ионном виде.

Составить уравнение диссоциации исследуемой соли и сделать вывод, какой солью, двойной или комплексной, она является.

Опыт 2. Диссоциация гексацианоферрата (III) калия

Составить уравнение диссоциации гексацианоферрата (III) калия. Налить в две пробирки по 1 мл раствора этой соли. В одну из них добавить несколько капель щелочи, в другую - тиоцианата калия. Записать в ионном виде отсутствие взаимодействия комплексного иона со щелочью в первой пробирке и с тиоцианатом - во второй.

Почему в растворе не обнаружено иона железа (III)? Сделайте вывод, какой солью, двойной или комплексной, является исследуемое вещество. Написать математическое выражение для константы нестойкости комплексного иона.

Опыт 3. Получение сульфата тетраамминмеди (II)

Налить в пробирку 1-2 мл раствора сульфата меди и по каплям добавить раствор аммиака до выпадения осадка основной соли меди $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$. Написать уравнение реакции образования этой соли в молекулярном и ионном виде.

Прилить избыток 5-6 мл гидроксида аммония. Наблюдать растворение $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ и образование фиолетового раствора, содержащего комплексный ион тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Написать уравнение реакции образования комплексных солей $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ в молекулярном и ионном виде.

Опыт 4. Получение тетраиодомеркурата (II) калия

Налить в пробирку 3-4 капли раствора нитрата ртути (II) и добавить по каплям раствор иодида калия до появления ярко-красного осадка иодида ртути.

Дальнейшее прибавление иодида калия вызывает растворение осадка и образование бесцветного раствора комплексной соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$

Написать уравнения образования и растворения осадка в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5. Получение соединения, содержащего в молекуле комплексный катион и комплексный анион

В пробирку внести 2-3 мл раствора гексацианоферрата (II) калия и 3-4 мл раствора сульфата никеля. К полученному осадку гексацианоферрата (II) никеля добавить раствор гидроксида аммония до полного растворения осадка.

Наблюдать образование бледно-лиловых кристаллов соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] [\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать в ионном виде уравнения реакций образования осадка и растворения осадка.

Опыт 6. Растворение осадков за счет процесса комплексообразования

Процессы комплексообразования вызывают уменьшение равновесной концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения. Это смещает равновесие в системе раствор - осадок и вызывает растворение осадка.

а) Налить в пробирку 1 мл концентрированного раствора хлорида кальция, добавить 2 мл раствора сульфата натрия. Наблюдать выпадение осадка при встряхивании. Написать уравнение реакции в ионном виде.

Полученный осадок сульфата кальция растворить в насыщенном растворе сульфата аммония. Написать уравнение реакции растворения CaSO_4 (в молекулярной и ионной форме) в результате образования комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$.

б) Налить в пробирку 3-4 капли раствора соли цинка и добавить по каплям разбавленный раствор NaOH до выпадения осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и последующего растворения его с образованием $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Написать уравнения реакций в молекулярном виде.

Опыт 7. Комплексные соединения в реакциях обмена

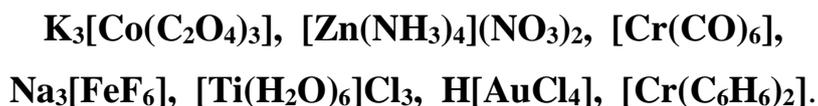
а) Налить в пробирку 1-2 мл раствора гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить несколько капель раствора Fe^{3+} . Наблюдать образование осадка берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

б) Налить в пробирку 1-2 мл раствора гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить несколько капель раствора, содержащего ион цинка. Отметить окраску осадка $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

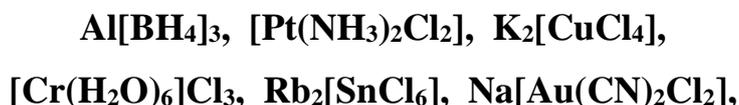
Написать молекулярные и ионные уравнения реакции. Сделать вывод об устойчивости комплексных ионов в реакциях обмена.

Контрольные вопросы и задания

1. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь и лиганды в следующих комплексных соединениях:



2. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях:





3. Объясните, какое основание является более сильным и почему: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$? Какая кислота сильнее HCN или $\text{H}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$?

4. Степень гидролиза какой соли больше и почему: KCN или $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$

5. Объясните уменьшение растворимости PbCl_2 в воде при добавлении разбавленной HCl и увеличение растворимости этого осадка при добавлении концентрированной HCl .

6. Сколько молей AgCl осаждается при добавлении нитрата серебра к раствору $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в расчете на моль имеющегося кобальта?

РАБОТА 2. Определение молярной массы эквивалента

Цель работы - усвоить одно из важнейших химических понятий - понятие об эквиваленте - и научиться определять молярную массу эквивалента вещества.

Молярная масса - отношение массы вещества к количеству вещества:

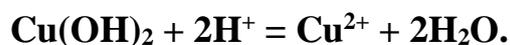
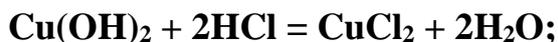
$$M = \frac{m}{\nu} \quad (1)$$

где M - молярная масса вещества; m - масса вещества; ν - количество вещества.

Например, $M(\text{O}) = 16$ г/моль; $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль.

Эквивалент (Э) - это частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или каким-либо другим образом эквивалент-на одному иону водорода в ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Для определения состава эквивалента вещества необходимо исходить из конкретной реакции. Например:

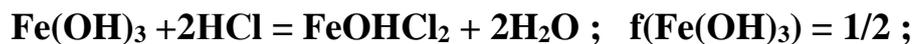


В данной реакции один ион водорода эквивалентен $1/2$ моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$, поэтому эквивалент $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равен половине его молекулы.

Фактор эквивалентности (f) - число, обозначающее, какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода или одному электрону. Например, в рассмотренном случае фактор эквивалентности: $f(\text{Cu}(\text{OH})) = 1/2$.

Для оснований фактор эквивалентности определяется количеством гидроксильных ионов (OH^-), которые могут быть замещены либо замещаются в конкретной реакции на кислотные остатки.

Например, $f(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3$, но в конкретных реакциях может проявляться неполная кислотность основания и необходимо определять конкретный фактор эквивалентности:



Для кислот фактор эквивалентности определяется количеством ионов водорода, которые могут быть замещены либо замещаются в конкретной реакции на катионы металла.

Например, $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$, так как в молекуле серной кислоты два иона водорода могут быть замещены на катион металла, но в реакции



фактор эквивалентности серной кислоты равен 1.

Фактор эквивалентности кислотного оксида равен фактору эквивалентности соответствующей ему кислоты. Так, фактор эквивалентности оксида углерода (IV) (CO_2) равен $1/2$, так как ему соответствует угольная кислота (H_2CO_3).

Но в конкретной реакции фактор эквивалентности определяется количеством эквивалентов реагирующего с оксидом вещества. Так в реакции:



Фактор эквивалентности соли и основного оксида определяется произведением степени окисления металла на количестве атомов металла в молекуле. Например:

$$f(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6; \quad f(\text{FeCl}_3) = 1/(1 \cdot 3) = 1/3.$$

Зная фактор эквивалентности и молярную массу вещества, можно рассчитать молярную массу эквивалента (\mathcal{E}) данного вещества, которую часто для краткости называют эквивалентом

$$\mathcal{E} = f \cdot M, \quad (2)$$

Понятие эквивалента является одним из важнейших в химии, так как позволяет проводить количественные расчеты при взаимодействии веществ, пользуясь законом эквивалентов: "Все вещества реагируют в строго эквивалентных соотношениях". Иными словами, если в химическую реакцию вступило эквивалентов одного вещества, то количество эквивалентов любого другого вещества вступившего с ним в реакцию, будет тоже. Так, 0.1 моль эквивалентов серной кислоты реагирует с 0.1 моль эквивалентов хлорида бария,

или 0.1 моль эквивалентов нитрата свинца, или 0.1 моль эквивалентов гидроксида натрия, или 0.1 моль эквивалентов гидроксида меди и т. д.

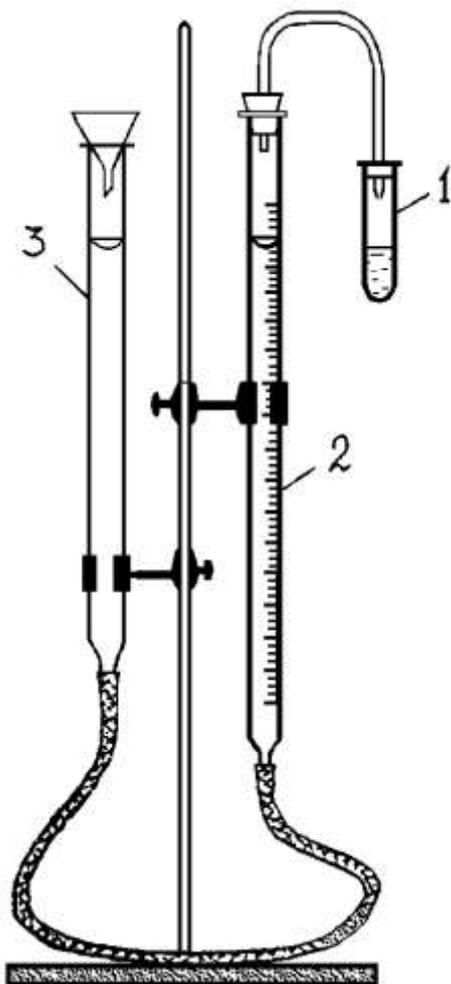
Количество эквивалентов вещества может быть рассчитано по формуле:

$$V_{(\text{эквивалентов})} = \frac{m_{(\text{в-ва})}}{\mathcal{E}_{(\text{в-ва})}} \quad (3)$$

Так как количества эквивалентов веществ, вступающих в реакцию, одинаково, то одной из формул, выражающих закон эквивалентов, может быть следующая:

$$\frac{m_{(\text{в-ва } 1)}}{\mathcal{E}_{(\text{в-ва } 1)}} = \frac{m_{(\text{в-ва } 2)}}{\mathcal{E}_{(\text{в-ва } 2)}} \quad (4)$$

Пользуясь этой формулой, можно практически определить молярную массу эквивалента вещества. Используемый метод основан на способности исследуемого вещества реагировать с кислотой: выделением газа (водорода или диоксида углерода). Работа проводится на приборе, изображенном на рисунке.



Прибор состоит из пробирки (1), бюретки (2) на 100 мл, заполненной водой или раствором хлорида натрия, стеклянной трубки и воронки (3), выполняющих роль уравнительного сосуда.

Пробирка соединена с бюреткой стеклянной трубкой, на концах надеты резиновые пробки, герметично закрывающие пробирку и бюретку. Нижний конец бюретки соединен с уравнительным сосудом резиновой "трубкой" длиной 40-50 мм. Перед работой испытайте герметичность прибора. Для этого поднимите воронку на 15-20 см, закрепите ее в этом положении и наблюдайте в течение 1-3 минут за постоянством уровня жидкости в бюретке. Если уровень остается постоянным, то прибор герметичен.

Опыт 1. Определение эквивалента металла

Получите у лаборанта исследуемый металл. В пробирку налейте 5-6 мл 10 % -ного раствора соляной кислоты. Навеску металла заверните в небольшую полоску фильтровальной бумаги, верхнюю часть бумажки полученного фунтика смочите водой и приложите к внутренней части пробирки так, чтобы после того, как пробирка будет закрыта пробкой, этот фунтик на 1-3 см был ниже края пробирки и не касался кислоты. Убедитесь, что прибор вновь герметичен. Установите бюретку и воронку так, чтобы положение воды в них было точно на одном уровне, но не выше нулевой отметки. Отметьте и запишите положение мениска в бюретке (при этом глаз должен находиться на уровне мениска). Наклоняя пробирку, добейтесь того, чтобы кусочки металла упали на дно пробирки. Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды в уравнительный сосуд. Когда весь металл растворится, дайте пробирке остыть, приведите положение воды в бюретке и воронке к одному уровню и точно отметьте положение мениска в бюретке. Разность двух отсчетов - до и после реакции металла с кислотой - дает объем водорода (**V**), выделившегося при данных условиях (**T** и **P**).

Форма записи результатов опыта

Навеска металла	<i>m</i>, г
Объем выделившегося водорода при данных условиях	<i>V</i>, мл
Температура опыта	<i>T</i>, К
Барометрическое давление	<i>P</i>, Па
Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта	<i>h</i>, Па

Обработка результатов опыта

Пользуясь уравнением Менделеева-Клапейрона, рассчитайте массы выделившегося водорода:

$$m_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{T \cdot R}, \text{ г},$$

где M_{H_2} - молярная масса водорода, 2 г/моль; T - температура опыта, К; R - газовая постоянная - 8.31 Дж/моль К; V_{H_2} - объем выделившегося водорода, мл; P_{H_2} - парциальное давление водорода, Па, рассчитанное по формуле: $P_{\text{H}_2} = P - h$, где P - атмосферное давление, Па; h - давление насыщенного водяного пара при данной температуре, Па (см. таблицу 1)

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{Па}$
11	1306	16	1813	21	2490
12	1400	17	1933	22	2640
13	1493	18	2066	23	2813
14	1600	19	2200	24	2986
15	1706	20	2333	25	3173

По закону эквивалентов определите молярную массу эквивалента металла:

$$\mathcal{E}_{\text{Me}} = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{H}_2}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2}, \text{ г/моль (экв)};$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2} = f_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2} = 1/2 \cdot 2 \text{ г/моль} = 1 \text{ г/моль}.$$

Узнайте у преподавателя степень окисления растворенного вами металла, определите, какой это металл, и по таблице Д.И. Менделеева рассчитайте точную молярную массу эквивалента данного металла (\mathcal{E} точн.).

Определите относительную погрешность опыта:

$$\Delta = \frac{\mathcal{E}_{\text{Me}} - \mathcal{E}_{\text{точн.}}}{\mathcal{E}_{\text{Me}}} \cdot 100\% .$$

Контрольные вопросы и задания.

1. Почему при определении молярной массы соли в бюретку заливают не воду, а раствор поваренной соли?
2. Почему при определении объема выделившегося газа необходимо выравнять уровни жидкости в бюретке и сообщающейся с ней трубке?
3. Какой оксид реагировал с 16г кислорода, если в реакцию вступило 64 грамма оксида, образованного элементом со степенью окисления 44, фактор эквивалентности оксида равен 1/2 ?
4. Определите эквивалент металла, 56 г которого прореагировали с раствором, содержащим 109.5 г соляной кислоты.
5. Зависит ли эквивалент химического элемента от степени окисления элемента или является постоянной величиной?

РАБОТА 3. Окислительно-восстановительные реакции

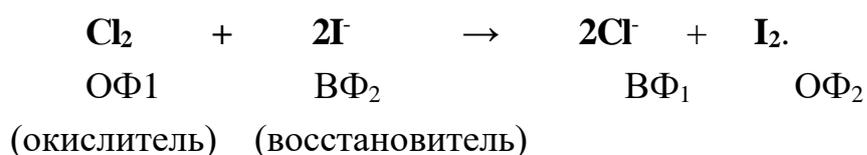
Цель работы - изучить окислительно-восстановительные свойства химических соединений, составить уравнения окислительно-восстановительных реакций, определить направление окислительно-восстановительных процессов по электродным потенциалам.

Окислительно-восстановительные процессы широко распространены в природе, они протекают в атмосфере и в магматических расплавах. Руды и минералы земной поверхности окисляются при воздействии O_2 , CO_2 и влаги, выветриваются, образуя гидроксиды, карбонаты, сульфаты. Например, пирит разлагается во влажном воздухе



с выделением серной кислоты. Растворы серной кислоты опускаются вниз, выделяя из сульфидов сероводород, который ниже уровня грунтовых вод в отсутствие кислорода восстанавливает серебро, мышьяк, висмут, медь.

Окислительно-восстановительные реакции сопровождаются перераспределением электронной плотности. Если частица отдает электроны, то степень окисления элемента повышается и он переходит в окисленную формы (ОФ), если принимает, то элемент переходит в восстановленную форму (ВФ). Обе формы составляют сопряженную окислительно-восстановительную пару. В каждой реакции участвуют две сопряженные пары:



Окислительно-восстановительная способность атомов и ионов характеризуется величиной их окислительно-восстановительного (электродного) потенциала, φ^0 ОФ/ВФ - стандартный электродный потенциал.

Располагая значениями электродных потенциалов, можно определить возможность и направление окислительно-восстановительных реакций, зная правило: сопряженная пара с более положительной величиной электродного потенциала выступает в качестве окислителя, а с отрицательной - в качестве восстановителя.

Пример. В каком направлении могут самопроизвольно протекать реакции:

- 1) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$,
- 2) $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2$,

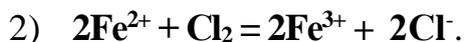
если известны величины стандартных потенциалов следующих пар:

ОФ/ВФ	$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$
$\varphi^0, \text{В}$	0.54	0.77	1.36

Решение. Увеличение активности ОФ наблюдается с ростом алгебраической величины.

I_2 , как ОФ с наименьшим значением, не может окислять ионы Fe^{3+} и Cl^- . Ионы Fe^{3+} могут окислять иодид-ионы, не способны окислять ионы Cl^- . Cl_2 является ОФ пары с наибольшим значением φ^0 и служит окислителем

для ионов Fe^{2+} . Поэтому первая реакция протекает в прямом направлении, а вторая - в обратном:



Опыт 1. Окислительные свойства нитрита натрия

В пробирку налейте 1 мл раствора иодида калия и столько же разбавленной серной кислоты, а затем - на кончике шпателя добавьте сухой соли нитрита натрия.

Отметьте выделение бесцветного газа NO , его побурение под действием кислорода воздуха, а также окраску образовавшегося раствора при выделении йода.

Напишите уравнение реакции на основе электронного баланса

$$\varphi^0 \text{I}_2/2\text{I}^- = 0.54 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{NO}_2^-/\text{NO} = 0.99 \text{ В},$$

сравнивая эти потенциалы, решите, какая из двух пар будет играть роль восстановителя. Может ли в результате реакции образоваться диоксид азота?

Опыт 2. Восстановительные свойства нитрита натрия

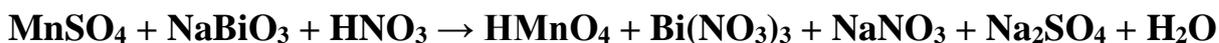
Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и добавьте на кончике шпателя сухой соли нитрита натрия до изменения окраски раствора. Составьте уравнение реакции, имея в виду, что перманганат-ион в нейтральной среде восстанавливается до диоксида марганца (IV), нитрит-ион окисляется до нитрат-иона, а среда становится щелочной (образуется KOH)

$$\varphi^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = +0.62 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{NO}_3^-/\text{NO}_2^- = -0.01 \text{ В},$$

сравнивая эти потенциалы, решить, какая из двух пар будет играть роль окислителя.

Опыт 3. Образование окрашенных перманганат-ионов

Ионы Mn окисляются висмутатом натрия в азотнокислой среде с образованием перманганат-ионов:



К 1-2 каплям сульфата марганца добавляют 4-5 капель раствора азотной кислоты и на кончике шпателя висмутата натрия.

Реакция протекает без нагревания. Как объяснить появление малиновой окраски?

$$\varphi^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{NaBiO}_3/\text{Bi}^{3+} = 1.8 \text{ В},$$

укажите окислитель и восстановитель.

Рассчитайте коэффициенты для проведенной реакции на основе электронного баланса.

Опыт 4. Окислительные свойства сульфита натрия

Налейте в пробирку 4-5 капель разбавленной серной кислоты, добавьте 2-3 капли раствора Na_2S и Na_2SO_4 на кончике шпателя. Наблюдать выделение серы в виде белой мути



Рассчитайте коэффициенты для этой реакции на основе электронного баланса

$$\varphi^0 \text{SO}_3^{2-}/\text{S} = 0.45 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{S}/\text{S}^{2-} = -0.48 \text{ В},$$

укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 5. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

В три пробирки налить по 1 мл раствора перманганата калия.

В первую пробирку добавляют 1 мл разбавленной серной кислоты.

Во вторую пробирку наливают 1 мл воды.

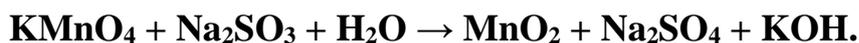
В третью пробирку помешают 1 мл щелочи.

Затем в каждую пробирку засыпают по половине стеклянной ложечки сухой соли сульфита натрия.

В первой пробирке образуется ион Mn^{2+}



Во второй пробирке получается диоксид марганца (IV)



В третьей пробирке восстановление протекает до MnO_4^{2-}



Подберите коэффициенты для уравнений методом электронного баланса

$$\varphi^0 \text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = 1.51 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2 = 0.62 \text{ В},$$

$$\varphi^0 \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-} = 0.56 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-} = 0.22 \text{ В}.$$

Установить, в какой среде перманганат калия является наиболее сильным окислителем.

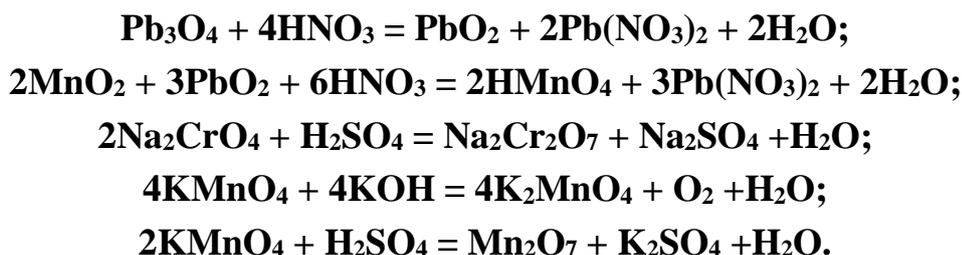
Опыт 6. Окислительные свойства дихромата калия.

Налейте в пробирку 1-2 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, столько же разбавленной серной кислоты и добавьте несколько кристаллов сульфата железа до изменения окраски раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , дихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+}

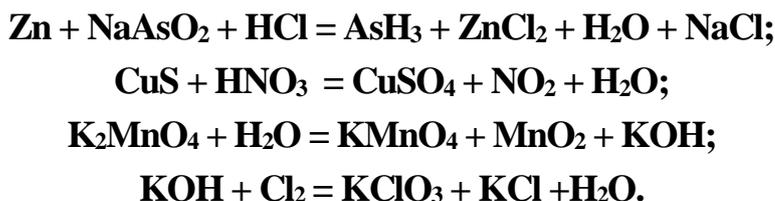
$$\varphi^0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ В}; \quad \varphi^0 \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ В}.$$

Контрольные вопросы и задания

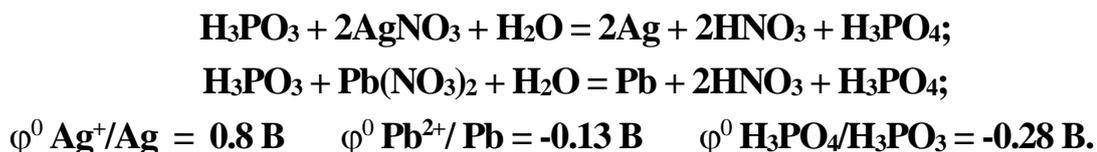
1. Какие из реакций являются окислительно-восстановительными, укажите для них окислитель, восстановитель и среду



2. Рассчитайте коэффициенты для реакций



3. Какие из приведенных реакций могут протекать самопроизвольно?



4. Укажите, какое из уравнений соответствует реальному протеканию химической реакции?



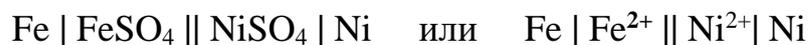
Работа 1. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Цель работы - изучение электрохимических процессов, протекающих при работе гальванических элементов, расчет значений ЭДС гальванических элементов и величин энергии Гиббса по значениям электродных потенциалов.

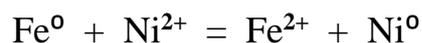
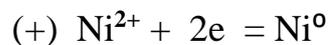
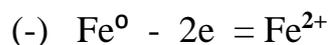
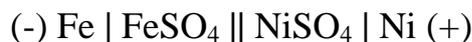
Химические источники электрической энергии имеют широкое распространение, т.к. для многих современных машин, аппаратов и транспорта требуются автономные источники электрической энергии. Любое горное предприятие используют химические источники тока. Простейший пример химического источника тока - гальванический элемент.

В гальванических элементах протекают процессы превращения химической энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую.

Электрохимическая схема гальванического элемента.



Отрицательным полюсом (анодом) этого гальванического элемента является железо, поскольку его электродный потенциал меньше потенциала никеля.



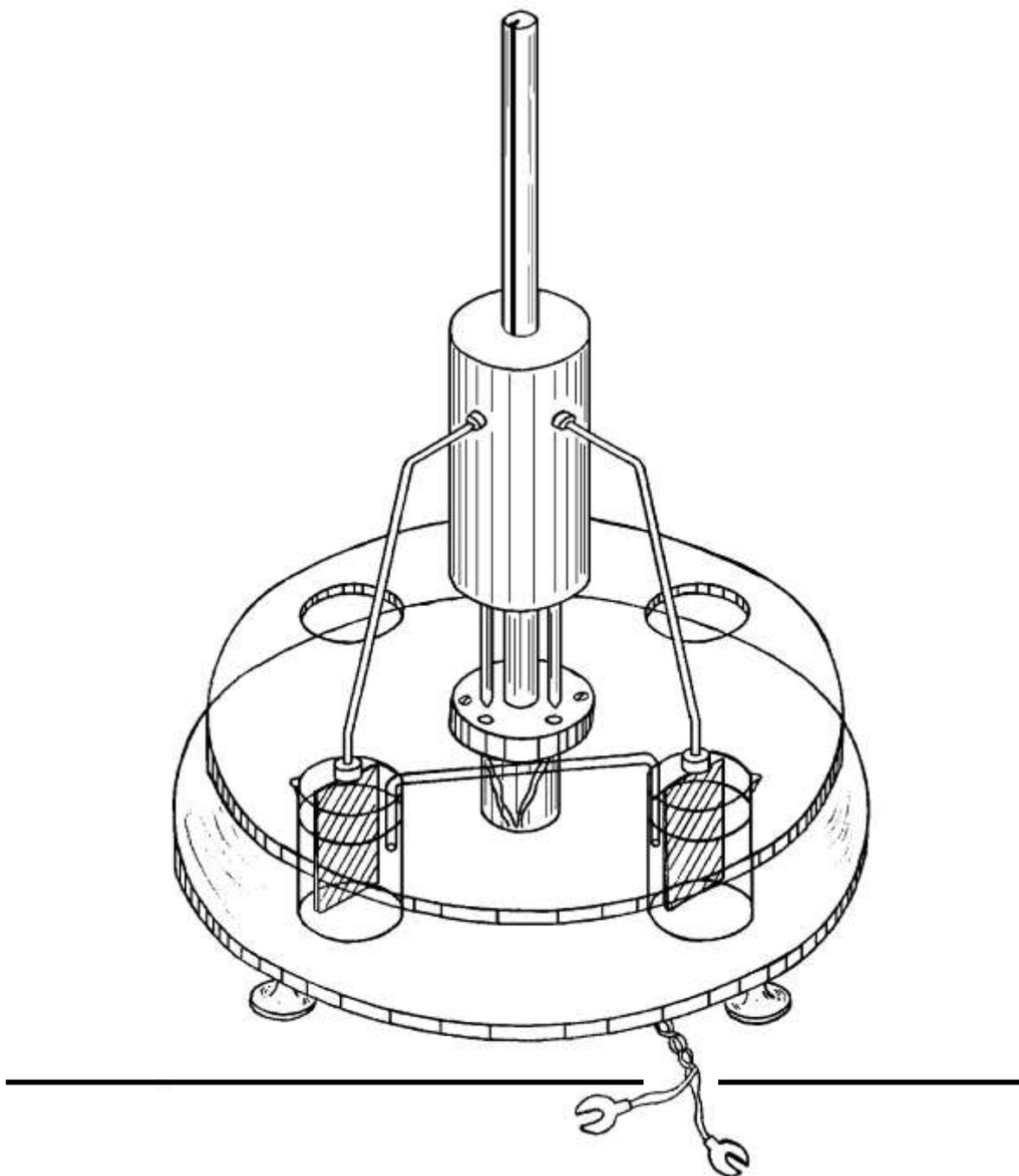
Электродвижущая сила(ЭДС) гальванического элемента определяется по равенности электродных потенциалов: $\text{ЭДС} = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$, соответствующих процессам, протекающим на положительном и отрицательном полю-

сах гальванического элемента. Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, можно определить ЭДС этого гальванического элемента:

$$E = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0 = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0.25 - (-0.44) = 0.19 \text{ В}$$

Изменение энергии Гиббса ΔG_{298}^0 связано с ЭДС гальванического элемента соотношением $\Delta G_{298}^0 = -nFE$, где n - число электронов, принима-

Общий вид установки для измерения электродвижущей силы гальванического элемента в рабочем состоянии



ющих участие в реакции; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);
 E - ЭДС гальванического элемента.

Опыт 1. Медно - цинковый гальванический элемент.

В два химических стаканчика налейте равные объемы растворов сульфата цинка ($C_M = 1$ моль/л) и сульфата меди ($C_M = 1$ моль/л). Опустите пластинки цинка и меди в растворы собственных солей. Растворы соедините электролитическим ключом - жидкостным мостиком, заполненным на-

сыщенным раствором хлорида калия. Провода внешней цепи присоедините к гальванометру.

1. Напишите: электрохимическую схему полученного гальванического элемента; процессы, протекающие на отрицательном и положительном полюсах гальванического элемента; суммарную окислительно-восстановительную реакцию в ионной и молекулярной формах.

2. Укажите направление перехода электронов во внешней цепи.

3. По значениям электродных потенциалов рассчитайте ЭДС гальванического элемента.

4. Запишите показание гальванометра в вольтах (В) и сравните его с расчетным значением ЭДС.

Последующие опыты 2, 3 и 4 оформить по той же схеме (пункты 1-4).

Опыт 2. Медно-свинцовый гальванический элемент

Опустите в растворы собственных солей пластинки из меди и свинца. Концентрации растворов задаются преподавателем. Соедините растворы электролитическим ключом. Присоедините провода внешней цепи к гальванометру. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра, указывающее на возникновение электрического тока.

Опыт 3. Медно-кадмиевый гальванический элемент.

В один стаканчик налейте раствор сульфата кадмия ($C_M = 1$ моль/л), а в другой налейте раствор сульфата меди ($C_M = 1$ моль/л). Погрузите в эти растворы соответственно пластинки из кадмия и меди, соедините электролитическим ключом. Провода внешней цепи присоедините к гальванометру.

Опыт 4. Свинцово-цинковый гальванический элемент.

Налейте в два химических стаканчика равные объемы растворов солей свинца (II) и цинка, их концентрации задаются преподавателем. Опустите в них соответственно пластинки свинца и цинка. С помощью электролитического ключа соедините растворы солей. Подключите во внешнюю цепь гальванометр.

Контрольные вопросы и задания.

1. Объясните, почему показания гальванометра отличаются от расчетного значения ЭДС?

2. Каким образом можно добиться возрастания ЭДС в гальванических элементах?

3. Какие изменения концентрации растворов солей на электроде - окислителе и электроде - восстановителе приводят к увеличению и уменьшению ЭДС?

4. Халькопирит ($\varphi = 0.42$ В) растворяется в природных водах чрезвычайно медленно. Почему при контакте с пиритом ($\varphi = 0.7$ В) этот процесс ускоряется?

5. Рассчитайте значение ЭДС и энергии Гиббса медно-цинкового гальванического элемента, если концентрация раствора сульфата цинка равна 0.5 моль/л, а концентрация сульфата меди равна - 2 моль/л.

6. Приведите примеры двух гальванических элементов, в одном из которых железо будет отрицательным полюсом (анодом), а в другом будет положительным полюсом (катодом).

Работа 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ.

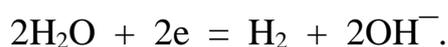
Цель работы - изучение электрохимических процессов, протекающих при электролизе водных растворов солей с инертным и растворимым анодами, запись процессов, происходящих на катоде и аноде.

Практически нет ни одной отрасли техники, где бы не применялся электролиз. При выполнении строительных работ проводят электрохимическую обработку глинистых грунтов, при обогащении полезных ископаемых прибегают к электрохимическому кондиционированию флотационной пульпы. В том случае, когда другие методы не обеспечивают необходимой степени очистки воды, используют электрохимическую обработку производственных сточных вод пропусканием через электрокоагуляторы с электродами из железа или алюминия.

При электролизе рассматриваются процессы на электродах: катоде, заряженном отрицательно, и аноде, заряженном положительно. Внешний источник тока выполняет роль своеобразного электронного насоса, который “нагнетает” электроны на катод и “откачивает” электроны с анода. Когда потенциалы электродов достигают определенных значений, на них становится возможным заряд ионов или молекул из раствора - начинается электролиз.

Катодные процессы: На катоде в первую очередь протекает тот процесс восстановления, потенциал которого более положителен. При электролизе водных растворов на катоде выделяются все металлы, потенциалы которых положительнее, чем -1.0 В .

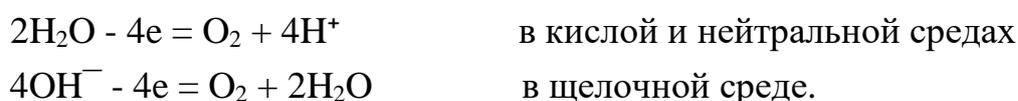
Если в растворе находятся лишь ионы металлов, более активных чем марганец, потенциалы которых отрицательнее, чем -1.0 В , на катоде выделяется водород из воды по реакции:



Анодные процессы: на нерастворимых анодах из Pt, Ti, C происходит процесс окисления того восстановителя, потенциал которого более отрицателен. Практически: если в растворе имеются анионы I^- , Br^- , Cl^- , не содержащие кислород, то они окисляются с выделением I_2 , Br_2 , Cl_2 , соответственно.



Если же в растворе имеются лишь ионы F^- , или анионы, содержащие кислород, потенциал которых больше 2.0 В , то на аноде выделяется кислород из воды по реакции:



В зависимости от окисляемости материала анода различают процессы с растворимым и нерастворимым (инертным) анодом. Растворимые аноды (большинство металлов) в ходе электролиза окисляются, посылая свои ионы в раствор. Например: $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ni} - 2e = \text{Ni}^{2+}$. Инертные электроды при электролизе окислению не подвергаются. К числу наиболее распространенных инертных анодов относятся электроды из платины, графита, титана.

Примеры электролиза водных растворов солей

1. Электролиз водного раствора SnCl_2 , анод Pt



2. Электролиз водного раствора CuSO_4 , анод Cu





Опыт 1. Электролиз водного раствора сульфата натрия с графитовым анодом

Получите электролизер, заполненный раствором сульфата натрия, с графитовыми электродами и пропустите постоянный электрический ток напряжением 12 В. Через 1-2 минуты сравните интенсивность выделения пузырьков газа на электродах, определите расположение катода и анода.

В околокатодное пространство налейте несколько капель фенолфталина, а в околоанодное - лакмуса. Окраска индикаторов должна измениться. Объясните наблюдаемое явление, составив электронно - ионные схемы процессов, протекающих на катоде и аноде, и указывая стандартные значения окислительно - восстановительных потенциалов.

Опыт 2. Электролиз водного раствора иодида калия с графитовым анодом

Получите электролизер, заполненный раствором иодида калия с графитовыми электродами, присоедините электроды к сети постоянного тока. Через 1-2 минуты наблюдайте изменение окраски раствора.

Запишите результаты опыта, составив электронно-ионные схемы процессов, протекающих на катоде и аноде с указанием величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Объясните, почему и у какого электрода появилась окраска, почему на катоде не выделяется металлический калий.

Опыт 3. Электролиз водных растворов сульфатов кадмия, меди, никеля, цинка, нитрата свинца.

Получите электролизеры, заполненные водными растворами солей, присоедините графитовые электроды к сети постоянного тока. Пропускайте электрический ток в течение получаса, пока на одном из электродов не появится налет металла.

Поменяйте полюса на электродах, т.е. произведите переполюсовку электродов поворотом вилки относительно розетки. Снова пропускайте электрический ток.

Составьте электронно-ионные схемы катодного и анодного процессов с указанием величин стандартных электродных потенциалов, протека-

ющих при электролизе всех солей: а) с графитовым анодом; б) с соответствующим металлическим анодом.

Контрольные вопросы и задания

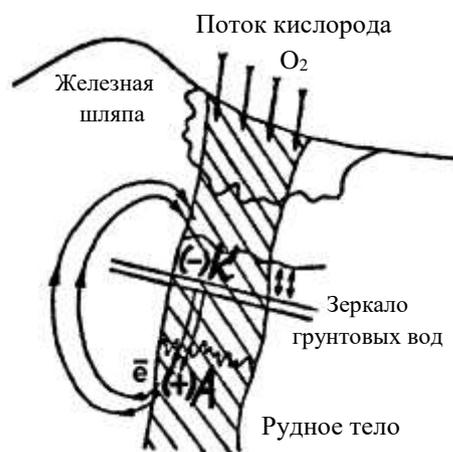
1. Если на электродах могут протекать несколько электрохимических процессов, то какой из них реализуется и что является критерием, определяющим его преимущество?

2. В какой последовательности должны разряжаться на катоде ионы Ag^+ , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , если в растворе они содержатся в одинаковой концентрации? Чем эта последовательность определяется?

3. Составьте электронно-ионные схемы катодного и анодного процессов, происходящих на медных электродах при электролизе водного раствора нитрата калия.

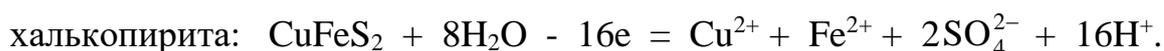
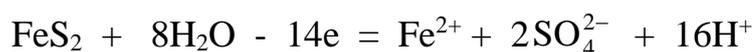
4. При электролизе водного раствора соли значение рН в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся электролизу: а) CdSO_4 ; б) CuCl_2 ; в) KBr ?

5. Рудное тело, содержащее сульфидные минералы в количестве, достаточном для того, чтобы обеспечить электропроводность, можно рассматривать как нерастворимый электрод в поле Земли. В грунтовых водах, окружающих рудное тело, концентрация электролитов изменяется с глубиной. Верхний конец проводника играет роль катода, а нижний - анода. Катионы подъемных вод перемещаются к катоду, а ионы - к аноду, как показано на приведенной схеме.

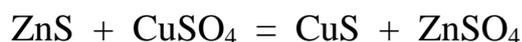


На *а н о д е* происходит окисление, минералы теряют электроны и переходят в раствор.

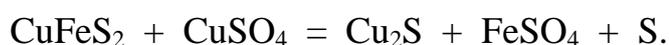
Например, растворение пирита характеризуется уравнением:



Образующиеся ионы меди (II) вступают в обменные реакции создают так называемую зону вторичного обогащения. Сфалерит замещается ковеллином:



халькопирит обогащается медью за счет образования халькозина:



На *к а т о д е* происходит восстановление. Из нескольких возможных катодных процессов протекает тот, потенциал которого более положителен. Катодные процессы в верхней части рудного тела заключается в потреблении электронов, высвободившихся на аноде и переместившихся на катод. Здесь могли бы восстанавливаться катионы, но в первую очередь реагирует атмосферный кислород, приток которого осуществляется непрерывно, а потенциал намного положительнее, чем у прочих участников геохимического процесса.



а) используя уравнение ионно-электронного баланса, составьте суммарную реакцию растворения пирита в молекулярном виде;

б) какова среда (значение водородного показателя) рудничных вод каменноугольных шахт, если уголь содержит примеси сульфидов?

в) составьте уравнение электронного баланса для приведенной выше реакции взаимодействия халькопирита и сульфата меди с образованием халькозина.

Работа 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы - изучение электрохимических процессов, протекающих при работе коррозионных гальванопар.

Десятки миллионов тонн металла ежегодно теряются вследствие коррозии. Горное дело является одним из наиболее металлоемких производств. Вполне возможно сократить потери от коррозии за счет лучшего понимания горными инженерами важнейших физико - химических закономерностей коррозии. Чаще всего разрушение металлов вызывается электрохимической коррозией, которая является результатом эксплуатации металлического оборудования при повышенном содержании коррозионно-активных веществ в шахтах, на карьерах и в горных породах.

Электрохимическая коррозия происходит в средах, проводящих электрический ток, сопровождается направленным движением электронов и ионов. Электролиты могут содержаться даже в тонком невидимом слое влаги, адсорбированной из воздуха поверхностью металла. Реальная поверхность твердых металлов неоднородна. Различные примеси в металле, его структурная неоднородность, механическая деформация металла, различие концентраций коррозионных агентов в растворах, контактирующих с металлом - все это приводит к тому, что на одних участках поверхности корродирующего металла идет процесс окисления металла (анодный процесс), а на других - процесс восстановления окислителя (катодный процесс).

Схема электрохимической коррозии становится таким образом аналогичной схеме работы короткозамкнутого гальванического элемента, в котором протекает анодное окисление металла и катодное восстановление окислителя. В литературе по коррозии окислитель обычно обозначают специальным термином *деполяризатор*. Самыми распространенными деполяризаторами в процессах электрохимической коррозии являются растворенный кислород и ионы водорода. Соответственно различают процессы с кислородной и водородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют металлы, находящиеся во влажной атмосфере, в воде, нейтральных растворах солей, во влажном грунте. Это самый распространенный тип коррозионных процессов.

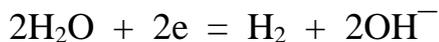




В процессах коррозии с *водородной деполяризацией* окисление металла происходит под действием ионов водорода:



в кислой среде;



в щелочной и нейтральной средах.

Коррозия с водородной деполяризацией преобладает в следующих условиях: для большинства металлов в растворах кислот, для очень активных металлов в нейтральных растворах (например, коррозия магния в воде и растворах хлорида натрия), для амфотерных металлов (например, олово, цинк, алюминий) в растворах щелочей.

Коррозию значительно замедляет поляризация. Концентрационная поляризация - накопление ионов металла на аноде и недостаточно быстрое связывание электронов, поступающих на катод, вследствие уменьшения концентрации окислителя в растворе. Газовая поляризация - слой адсорбированного водорода на поверхности катода, затрудняющий дальнейшее восстановление, если окислителями были ионы водорода.

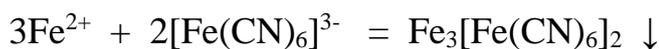
Во многих случаях металл предохраняет от коррозии образующаяся на его поверхности стойкая нерастворимая оксидная пленка. Однако, некоторые анионы, например, хлориды, разрушают такие пленки за счет связывания катионов металлов прочные комплексные ионы, растворимые в воде, которые легко удаляются с поверхности металла тем самым усиливая коррозию.

Коррозию замедляют введением в жидкую фазу ингибиторов. Ингибиторы образуют с металлом нерастворимые соединения-соли или прочно связанные поверхностные соединения и таким образом предохраняют поверхность от дальнейшего окисления. Ингибиторы как бы наносят на поверхность металла слой масляной краски толщиной в одну молекулу.

Опыт 1. Коррозия оцинкованного и луженого железа в кислой среде

В две пробирки наливают по 2-3 мл разбавленной серной кислоты. Затем кусочек пластинки из оцинкованного железа помещают в первую пробирку, а во вторую - кусочек пластинки из луженого железа (покрытого оловом). В обе пробирки доливают по 1 мл раствора гексацианоферрата (III) калия, с помощью которого можно обнаружить Fe^{2+} , которые образу-

ются при коррозии железа. Ион Fe^{2+} с этим реактивом дает характерное синее окрашивание в соответствии с реакцией:



Через несколько минут наблюдать растворение железа в кислоте, замечая синее окрашивание на срезах одной из пластинок.

Результаты опыта занести в таблицу:

	Оцинкованное железо	Луженое железо
Коррозионная гальванопара		
Процессы (-)		
на полюсах (+)		
Суммарная реакция		
Синеет через минуту		

В строке "коррозионная гальванопара" запишите электрохимическую схему гальванического элемента.

Сделайте вывод, какой металл растворяется при коррозии оцинкованного и луженого железа и может ли быть использован цинк в качестве протектора для защиты стального оборудования.

Слейте кислоту в стакан для слива кислот осторожно, не теряя кусочков железа. Налить воды в пробирки и промыть 2 раза кусочки металла от кислоты, не доставая их из пробирок.

Опыт 2. Коррозия оцинкованного и луженого железа в нейтральной среде.

В две пробирки с кусочками металла из опыта 1 наливают по 2-3 мл раствора хлорида натрия и добавляют в каждую по 1 мл раствора гексацианоферрата (III) калия.

Через несколько минут замечают синее окрашивание на боковых срезах одной из пластинок.

Результаты опыта запишите в такую же таблицу, как и в первом опыте.

Сделайте вывод, какой металл растворяется при коррозии.

Опыт 3. Растворение химически чистого цинка и цинка, частично покрытого медью, в серной кислоте

В пробирку помещают гранулу химически чистого цинка и 2-3 мл разбавленной серной кислоты. Начавшееся растворение цинка через некоторое время замедляется или прекращается совсем.

В другую пробирку наливают 2-3 мл раствора сульфата меди и опускают такую же гранулу цинка. Через 4-5 минут осторожно сливают раствор и промывают омедненный цинк 2-3 раза водой. Воду сливают, добавляют 2-3 мл разбавленной серной кислоты и наблюдают выделение газообразного водорода.

Результаты опыта запишите в виде ответов на следующие вопросы:

1. Объясните, почему замедляется растворение химически чистого цинка в серной кислоте?
2. Составьте электрохимическую схему коррозионной гальванопары, образованной цинком и металлической медью, выделившейся на его поверхности.
3. Запишите процессы, происходящие у полюсов этой коррозионной гальванопары.
4. Сделайте вывод, почему происходит ускорение растворения цинка в контакте с медью.

Опыт 4. Действие ингибитора коррозии

В две пробирки налить 2-3 мл разбавленной серной кислоты, в одну из них добавляют 1 мл раствора уротропина. В две пробирки поместить по несколько кусочков железных стружек. Объясните разницу в действии на металлы обычной ингибированной кислоты.

Опыт 5. Действие стимулятора коррозии

В две пробирки поместить по кусочку алюминиевой **пластинки** и добавить по 1-2 мл водного раствора сульфата меди. В одну из пробирок всыпать микрошпатель (щепотку) сухого хлорида натрия. Следить, как влияет добавка его на коррозию алюминия.

Контрольные вопросы и задания.

1. Какое покрытие металла называют анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

2. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Почему? Составьте уравнение анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении цельности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

3. Почему некоторые достаточно активные металлы, например, алюминий, не корродируют на воздухе? Назовите другие металлы с аналогичными свойствами.

4. Одинаково ли отношение к коррозии технического и химически чистого металла? чем вызывается коррозия конструкционной стали?

5. Какое железо корродирует быстрее: находящиеся в контакте с оловом или медью? Мотивируйте ваш выбор.

6. Величины электродных потенциалов металлов уменьшается при повышении рН среды. Объясните, почему при изменении нейтральной среды на щелочную коррозионная устойчивость железа, меди, магния и ряда других металлов увеличивается, а алюминия, хрома, цинка, олова уменьшается

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский государственный горный университет»



Р. А. Апакашев, В. В. Павлов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Утверждено Редакционно-издательским советом
Уральского государственного горного университета
в качестве учебного пособия

Екатеринбург – 2008

УДК 546
А76

Рецензенты: кафедра «Технология сварочного производства» механико-машиностроительного факультета УГГУ - УПИ, зав. кафедрой Шалимов М.П., профессор, д-р техн. наук; Фетисов А.В., ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии УрО РАН, д-р хим. наук, Красиков С.А., ведущий научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов Института металлургии УрО РАН, д-р техн. наук.

Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Уральского государственного горного университета

Апакашев Р.А., Павлов В.В.

А76 Теоретические основы общей химии: учебное пособие / Р.А. Апакашев, В.В. Павлов; Урал. гос. горный ун-т. – Екатеринбург: Изд - во УГГУ, 2008. - 240 с.

Пособие соответствует дисциплине «Химия» направления 150400 «Технологические машины и оборудование» высшего профессионального образования для подготовки инженеров.

Рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций, химическое равновесие, химия растворов, современные представления о строении атомов и различных типах химической связи, комплексные соединения, а также окислительно-восстановительные процессы, коррозия и защита металлов. Изложение теоретического материала сопровождается примерами решения прикладных задач, учитывающих специфику вуза горного профиля. Приведены контрольные вопросы и задания для самостоятельного решения.

Учебное пособие предназначено для студентов первого курса, обучающихся по специальности «Горные машины и оборудование».

Рис. 23. Табл. 11. Библиогр. 7 назв.

УДК 546

© Уральский государственный
горный университет, 2008

© Апакашев Р. А., Павлов В. В., 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для студентов высших технических учебных заведений изучение химии составляет часть учебной программы по избранной специальности. Причем такими специальностями в горном университете являются практически все, имеющие отношение к поиску, разведке, добыче и обогащению полезных ископаемых.

Дело в том, что химия, также как математика, физика является фундаментальной наукой. Практически в любой отрасли горного дела приходится сталкиваться с технологическими свойствами различных веществ, например, с их твердостью, прочностью, активностью при взаимодействии с другими веществами или устойчивостью к внешним условиям. В отечественной и зарубежной практике ведения горных работ все более широкое применение находит высокопроизводительная разработка месторождений полезных ископаемых, обеспечивающая полное извлечение и охрану недр с меньшими затратами на добычу минерального сырья и снижение отрицательного влияния на окружающую природную среду. Поэтому химия, как наука, имеет важное значение в образовательном процессе студентов специальности «Горные машины и оборудование», будущая профессиональная деятельность которых связана с решением вопросов технологии и техники экологически безопасной разработки месторождений в условиях высокопроизводительной механизированной добычи полезных ископаемых.

Успешный поиск и разведка месторождений полезных ископаемых, оценка пригодности водного бассейна к практическому использованию, идентификация вещества, определение возраста горных пород, проектирование и создание высокотехнологичного горного оборудования тесно связаны с химической наукой. Уровень компетентности горного инженера будет несомненно выше, если он освоит в вузе и сумеет использовать в своей производственной деятельности базовые знания в области химии.

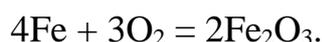
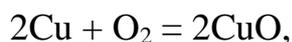
Глава 1
КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
ГОРНЫЕ ПОРОДЫ И МИНЕРАЛЫ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Вещества, окружающие нас в природе и представленные в земной коре, принято делить на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента, сложные – из атомов различных элементов.

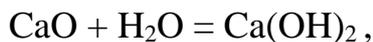
Традиционно простые вещества по физическим и химическим свойствам подразделяют на две группы: металлы и неметаллы. Для металлов обычно характерны металлический блеск, ковкость, тягучесть – свойства, как правило, отсутствующие у неметаллов. Однако основным критерием принадлежности простого вещества к той или иной группе является химический характер соединений, образующихся в результате взаимодействия этого вещества с кислородом и водой.

Среди сложных веществ, состоящих из атомов различных элементов, выделяют химические соединения неорганического и органического происхождения. В свою очередь, например, неорганические соединения могут классифицироваться по составу или по свойствам (функциональным признакам). Так, по составу возможно деление на бинарные, состоящие из атомов двух элементов, и многоэлементные соединения. К бинарным соединениям относятся оксиды, образующиеся при взаимодействии атомов химического элемента с кислородом:



Важную группу сложных по составу соединений образуют гидроксиды. Гидроксиды можно рассматривать как соединения оксидов с водой. При этом

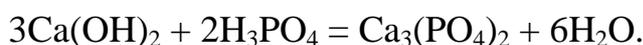
оксиды металлов обычно образуют основания, а оксиды неметаллов – кислоты:



В состав молекулы основания входят ион металла и соответствующее его заряду число групп OH^- . Многие основания мало растворимы в воде. Хорошо растворимые основания, такие как NaOH , KOH , называют щелочами.

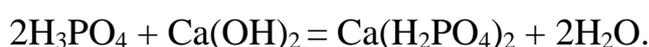
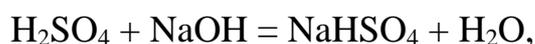
Молекулы кислот содержат один или несколько ионов водорода и кислотный остаток.

Между собой кислоты и основания реагируют с образованием солей, например:



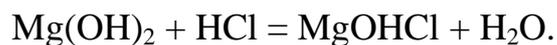
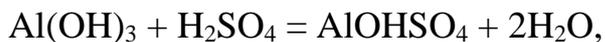
Соль, молекула которой содержит основной остаток без ионов OH^- (ион металла) и кислотный остаток без ионов H^+ является средней. С учетом зарядов остатков составляют формулу соли, помня, что молекула любого вещества электрически нейтральна. Так, основной остаток Ca^{2+} образует с кислотным остатком PO_4^{3-} среднюю соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В тех случаях, когда для нейтрализации кислоты взято недостаточно основания, часть ионов водорода кислоты остается незамещенной на ионы металла. Образующиеся при этом соли, содержащие незамещенные ионы водорода исходной кислоты, называют кислыми. Например, кислые соли NaHSO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ могут быть получены следующим образом:



В противоположном случае, при недостатке кислоты, образуются основные соли, содержащие гидроксильные группы исходного основания, не

замещенные на кислотные остатки. Например:

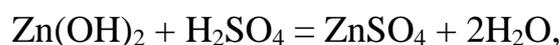


Очевидно, что основные соли образуются основаниями, в состав молекулы которых входит несколько групп OH^- . Соответственно, образование кислых солей возможно для тех кислот, в молекуле которых более одного иона водорода.

Кроме средних, кислых и основных известны двойные соли, примерами которых могут служить $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$. Как видно из приведенных формул, двойная соль содержит одновременно либо разные металлы при одном и том же кислотном остатке, либо разные кислотные остатки при одном и том же ионе металла.

Помимо основных и кислотных оксидов с соответствующими им гидроксидами известны амфотерные оксиды и гидроксиды, способные проявлять как кислотные, так и основные свойства.

Амфотерные гидроксиды, например, Zn(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Al(OH)_3 , Sb(OH)_3 , Cr(OH)_3 , образуют соли при взаимодействии как с кислотами, так и с основаниями. При взаимодействии с кислотами амфотерные гидроксиды проявляют свойства оснований, а при взаимодействии с основаниями - свойства кислот:



Большинство рассмотренных выше типов неорганических соединений встречается в земной коре в виде минералов. Агрегаты из различных минералов представляют собой горные породы. Известно, что в земной коре со-

держится около 3000 минералов. В таблице 1.1 приведены наиболее распространенные из них.

Таблица 1.1

Распространенные минералы земной коры

Название минерала	Химическая формула	Название минерала	Химическая формула
Кальцит	CaCO_3	Гематит	Fe_2O_3
Халькопирит	CuFeS_2	Малахит	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$
Киноварь	HgS	Пирит	FeS_2
Корунд	Al_2O_3	Перовскит	CaTiO_3
Флюорит	CaF_2	Кварц	SiO_2
Галенит	PbS	Тальк	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бирюза	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Галит	NaCl	Вульфенит	PbMoO_4
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Апатит	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$

Каждый минерал обладает определенным химическим составом, исходя из которого он может быть отнесен к конкретному классу химических соединений. Так, состав минерала галенита PbS отвечает средней соли, доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и апатита $\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$ - двойной соли, а состав малахита $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – основной соли. Есть минералы, являющиеся по своему составу гидроксидами: сассолин H_3BO_3 - кислотный гидроксид, брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - основной гидроксид. Любой минерал характеризуется вполне определенными химическими свойствами, соответствующими свойствам того класса соединений, к которому он может быть отнесен. Поэтому, например, ориентируясь в химических свойствах солей, как класса соединений, можно охарактеризовать типичные химические свойства всех тех минералов, состав которых выражается формулой соли.

1.2. НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Номенклатура неорганических соединений – важная часть знаний в области химии. Название химического соединения может отражать его состав, т.е. эмпирическую формулу. Такое название относят к систематическим. В настоящее время общепринятой является систематическая номенклатура Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Кроме систематических на практике применяются устоявшиеся традиционные или тривиальные (условные) названия.

Рассмотрим примеры систематической номенклатуры различных соединений, сопровождая их традиционными названиями.

Оксиды. В номенклатуре ИЮПАК оксидам придают характерный суффикс «ид». Для отражения стехиометрии возможны два варианта: либо указывать степень окисления римскими цифрами, либо использовать префиксы, образованные от греческих числительных. Например:

NO – оксид азота (II) (монооксид азота); NO₂ – оксид азота (IV) (диоксид азота); N₂O₅ – оксид азота (V) (пентаоксид диазота);

Fe₃O₄ – оксид железа (III) (тетраоксид трижелеза);

CO – оксид углерода (II) (монооксид углерода); CO₂ – оксид углерода (IV) (диоксид углерода).

Термин «смешанные оксиды» не рекомендуется, следует использовать название «двойные оксиды». Названия двойных оксидов можно образовать следующим образом: Cr₂CuO₄ – оксид меди (II) – дихрома (III) или тетраоксид меди – дихрома.

Основания. Названия основных гидроксидов образуются из слова «гидроксид» и названия элемента в родительном падеже. После названия элемента, способного проявлять в химических соединениях различную степень окисления, в скобках римскими цифрами указывается ее значение. Например:

LiOH – гидроксид лития, Ba(OH)₂ – гидроксид бария, Fe(OH)₂ – гид-

роксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - гидроксид железа (III), $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – гидроксид марганца (IV).

Кислоты. Названия кислот, не содержащих в своем составе кислород, образуют как для соединений водорода, придавая анионам суффикс «ид»: HCl – хлорид водорода, H_2S – сульфид водорода, HCN – цианид водорода, HN_3 – азид водорода. Наряду с систематическими названиями в современной номенклатуре сохраняются и традиционные названия. Так, водные растворы галогенидов водорода называют: HF – фтороводородная кислота (плавиковая кислота), HCl – хлороводородная кислота (соляная кислота), HI – иодоводородная кислота.

Кислоты, образованные из многоатомных анионов, чаще всего являются кислородсодержащими кислотами. Для этих кислот обычно применяются традиционные несистематические названия. В табл. 1.2 приведены названия наиболее известных кислот и их солей.

Названия солей составляют из названия аниона кислоты в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже (хлорид натрия, сульфат меди и т. п.). При этом название аниона производят от корня латинского наименования образующего кислоту элемента. Степень окисления иона металла указывают, если необходимо, римскими цифрами в скобках.

В случае бескислородных кислот название аниона имеет окончание «ид». Например, соли NaBr , FeS , KCN соответственно называются бромид натрия, сульфид железа (II), цианид калия.

Названия анионов кислородсодержащих кислот получают окончания и приставки в соответствии со степенью окисления образующего кислоту элемента. Высшей степени окисления («... ная» или «... овая» кислота) отвечает окончание «ат». Так, соли серной кислоты H_2SO_4 называются сульфатами, хромовой H_2CrO_4 - хроматами и т. д. Более низкой степени окисления («... истая» кислота) соответствует окончание «ит». Например, соли сернистой кислоты H_2SO_3 - сульфиты, азотистой HNO_2 - нитриты и т. д.

Распространенные кислоты и их соли

Кислота		Названия соответствующих средних солей
формула	название	
HNO_3	Азотная	Нитраты
HNO_2	Азотистая	Нитриты
H_3BO_3	Борная	Бораты
H_2SiO_3	Кремниевая	Силикаты
HMnO_4	Марганцовая	Перманганаты
H_3PO_3	Фосфористая	Фосфиты
HPO_3	Метафосфорная	Метафосфаты
H_3PO_4	Ортофосфорная	Ортофосфаты (фосфаты)
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Пирофосфорная	Пирофосфаты
H_3AsO_3	Мышьяковистая	Арсениты
H_3AsO_4	Мышьяковая	Арсенаты
H_2SO_3	Сернистая	Сульфиты
H_2SO_4	Серная	Сульфаты
H_2CO_3	Угльная	Карбонаты
HF	Плавиковая	Фториды
HClO_4	Хлорная	Перхлораты
HClO_3	Хлорноватая	Хлораты
HClO	Хлорноватистая	Гипохлориты
HCl	Соляная	Хлориды
H_2CrO_4	Хромовая	Хроматы

В том случае, если существует кислота с еще более низкой степенью окисления кислотообразующего элемента («... оватистая» кислота), ее анион получает приставку «гипо» и окончание «ит». Так, соли хлорноватистой кислоты HClO называют гипохлоритами.

Соли некоторых кислот в соответствии с исторически сложившейся

традицией сохранили названия, отличающиеся от систематических. Например, соли марганцовой (HMnO_4), хлорной (HClO_4), йодной (HIO_4) кислот называют соответственно перманганатами, перхлоратами и перйодатами. В связи с этим соли марганцовистой (H_2MnO_4), хлорноватой (HClO_3) и йодноватой (HIO_3) кислот носят названия манганатов, хлоратов и йодатов.

Названия кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом добавляют приставку «гидро», указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три и т. д.). Например, $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ - гидрокарбонат бария, NaH_2PO_4 дигидро-ортофосфат натрия, KHS - гидросульфид калия.

Названия основных солей тоже образуют подобно названиям средних солей, но при этом добавляют приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Так, FeOHCl - хлорид гидроксожелеза (II), $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ сульфат гидроксоникеля (II), $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ - нитрат ди-гидроксоалюминия.

1.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите химические формулы следующих соединений:

а) хлорид железа (III), фосфат натрия, хлорид бария, хромат калия, сульфат железа (II), гидроксид калия, хлорид стронция, серная кислота, нитрат кобальта (II), гидроксид бария, бромид марганца (II), сульфид аммония;

б) нитрат свинца (II), сероводород, сульфат натрия, нитрат серебра, хлорид титана (IV), нитрат серебра, хлорид висмута (III), сульфид натрия, сульфат никеля (II), нитрит свинца, хлорид натрия, хлорид алюминия, сульфат серебра, фосфат цезия, сульфат алюминия, нитрат железа (II), фосфат кальция;

в) соляная кислота, сульфид сурьмы (III), силицид магния, серная кислота, фосфид кальция, азотная кислота, карбид кальция, нитрид магния, арсенид цинка, карбид алюминия, фосфорная кислота, гидросульфат натрия,

сернистая кислота, гидрокарбонат кальция, бромистоводородная кислота, цианид натрия, оксалат калия;

г) хлорид аммония, гидроксид лития, диоксид углерода, сульфид рубидия, ортофосфат натрия, сульфат меди, нитрат алюминия, нитрат цинка, хлорид магния, сульфид хрома (III), оксалат железа (II).

2. Назовите следующие химические соединения:

а) NaClO_3 , K_3PO_4 , TiBr_3 , $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, CaO , NaBr , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnO_2 , H_2SO_4 , Na_2S , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCO_4 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, MgI_2 , NaNO_2 , NH_4OH ;

б) H_2S , MnS , HNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, NO , Cu_2O , NO_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, PbO_2 , HMnO_4 , H_2SeO_3 , SnCl_2 , Na_2WO_4 , SnCl_4 , Na_2CrO_4 , ClO_2 , Hg_2SO_4 , AsH_3 , Na_2SO_3 .

Глава 2

НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Горение угля – пример одной из многих реакций, протекающих с выделением энергии. Согласно закону сохранения, энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Поэтому тепловая энергия, выделяемая при горении, поступает в окружающую среду. Такие химические реакции, сопровождающиеся выделением теплоты в окружающую среду, называются **экзотермическими**. Противоположные им в этом отношении процессы, протекающие с поглощением теплоты, являются **эндотермическими**.

Многие химические реакции, в частности реакции, протекающие на поверхности земной коры, идут при практически постоянном атмосферном давлении. Для химических реакций, происходящих при постоянном давлении, пользуются специальной термодинамической функцией, называемой "**энтальпия**" (обозначается латинской буквой H). Дело в том, что **изменение энтальпии (ΔH) в ходе процесса, протекающего при постоянном давлении, равно количеству тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой системой в ходе этого процесса**.

Рассмотрим такой пример. Один моль каменного угля при 20 °С и атмосферном давлении имеет определенное значение энтальпии. Если удвоить количество угля, взяв 2 моля, энтальпия также удвоится. Энтальпия является экстенсивным свойством системы, то есть свойством, зависящим от количества вещества. Поэтому можно говорить об энтальпии, приходящейся на один моль вещества.

Заметим, что энтальпия зависит от физического состояния вещества. Например, энтальпия угля при 50 °С отличается от его энтальпии при 20 °С.

Если же оговорить конкретные условия, энтальпия оказывается вполне определенной величиной. При этом нет необходимости указывать, каким образом вещество приведено к данным условиям, имеет значение лишь конкретное рассматриваемое состояние.

Свойства системы, зависящие только от конкретных условий состояния, но не зависящие от пути достижения этого состояния, называются **функциями состояния**. Энтальпия и является такой функцией, также как, например, механическая потенциальная энергия. Потенциальная энергия тела, поднятого над поверхностью земли, является функцией состояния, зависящей от высоты подъема. Величина потенциальной энергии не зависит от того, по какому пути (траектории) поднимали тело до занимаемого конечного положения. Изменение потенциальной энергии зависит только от начального и конечного положения тела.

При протекании химической реакции энтальпии продуктов отличаются от энтальпий исходных реагентов. Изменение энтальпии в произвольной реакции ($\Delta H_{\text{реакции}}$) представляет собой разность между суммарной энтальпией продуктов и суммарной энтальпией исходных реагентов:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum H_{\text{продукты реакции}} - \sum H_{\text{исходные реагенты}}$$

Если суммарная энтальпия продуктов меньше, чем суммарная энтальпия исходных реагентов, величина ΔH отрицательна ($\Delta H < 0$). При отрицательном изменении энтальпии переход от исходных веществ к продуктам сопровождается выделением теплоты, то есть реакция является экзотермической. В том случае, когда $\Delta H > 0$, реакция является эндотермической (рис. 2.1).

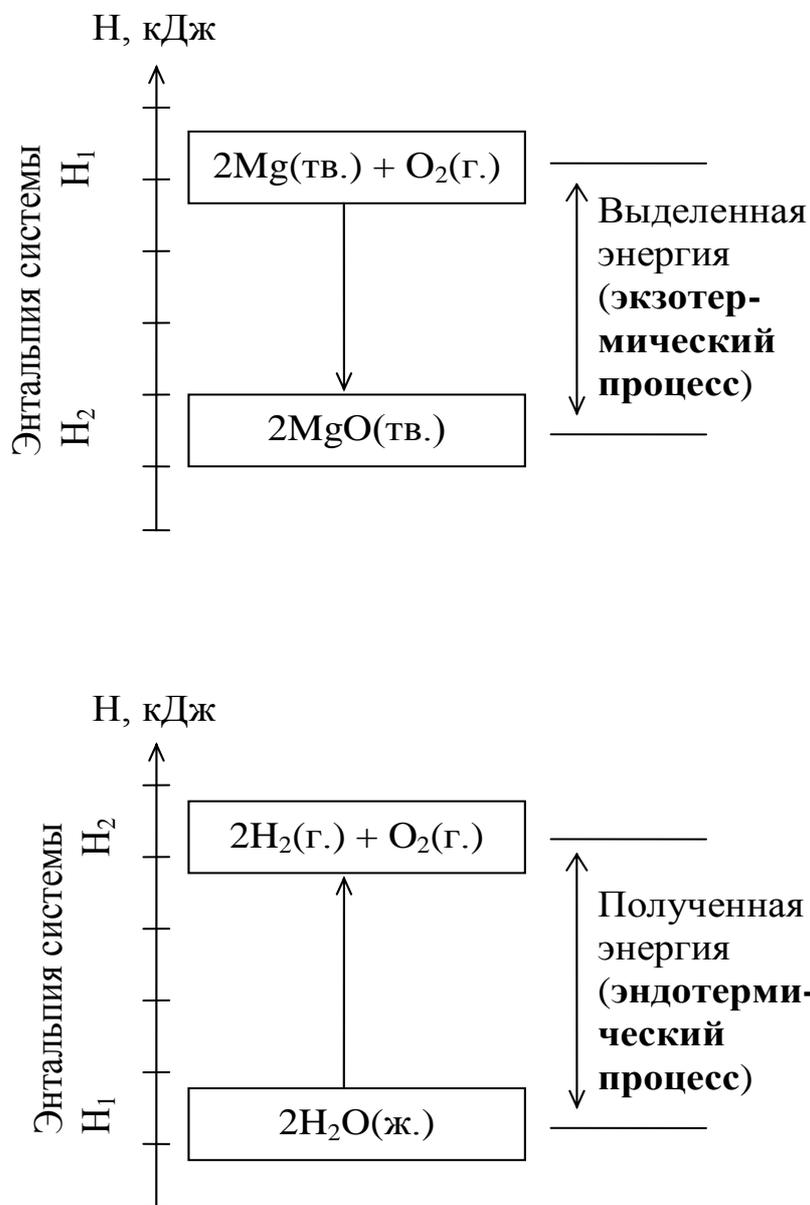
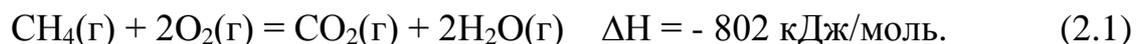


Рис. 2.1. Энергетическая схема теплового эффекта химической реакции

Изменение энтальпии в ходе процесса проявляется выделением тепла, световым излучением или другими способами. Так, экспериментально установлено, что сгорание 1 моля метана при постоянном давлении сопровождается выделением 802 кДж тепловой энергии. Это может быть записано следующим образом:



Отрицательное значение ΔH указывает на то, что процесс является экзотермическим. Отметим, что изменение энтальпии прямой реакции равно по величине, но противоположно по знаку изменению энтальпии обратной реакции.

ΔH реакции зависит от состояния исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Так, если в реакции горения метана (уравнение 2.1) вода была бы жидким, а не газообразным продуктом, то изменение энтальпии составило бы - 890 кДж/моль вместо - 802 кДж/моль. В случае конденсации во внешнюю среду передается большее количество теплоты, потому что при конденсации 2 молей воды из пара в жидкое состояние дополнительно выделяется еще $2 \cdot 44 = 88$ кДж:

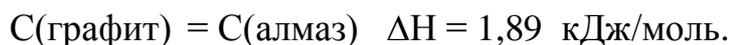


Следовательно, в уравнениях химических реакций для учета изменений энергии необходимо указывать состояния исходных реагентов и продуктов реакции. Обычно предполагается, что исходные реагенты и продукты находятся при одинаковой температуре, как правило, равной 25 °С.

Значения ΔH реакций образования (теплот образования) различных веществ приводятся в специальных справочных таблицах. Причем соответствующие величины указываются для **стандартных условий** ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм.}$). Дело в том, что абсолютное значение энтальпии определить невозможно, опытным путем определяется только изменение этой величины (ΔH). Поэтому для удобства соответствующие величины приводятся к одной шкале, началом отсчета в которой и служит стандартное состояние.

Стандартная теплота образования простых веществ считается равной нулю. При этом простые вещества рассматриваются в том агрегатном состоянии и в той модификации, в какой они устойчивы при стандартных условиях. Так, нулевой является стандартная теплота образования простых веществ -

кислорода O_2 , железа Fe , водорода H_2 и т.д. Однако стандартное изменение энтальпии реакции образования озона O_3 не равно нулю, потому что для его образования из устойчивых в стандартном состоянии молекул кислорода O_2 требуются энергетические затраты. По этой же причине не равно нулю и стандартное изменение энтальпии реакции образования алмаза из графита:



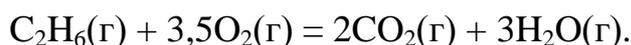
В случае химических соединений стандартной теплотой образования называют тепловой эффект химической реакции образования одного моля соединения из простых веществ.

Например, стандартная теплота образования кальцита $CaCO_3$ в кристаллическом состоянии представляет собой тепловой эффект следующей реакции (в стандартных условиях):



По справочным данным о стандартной теплоте образования веществ можно вычислять стандартные изменения энтальпии практически любых реакций. Для этого необходимо просуммировать теплоты образования всех продуктов реакции, умножив теплоту образования каждого вещества на соответствующий стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, и затем вычесть из этой суммы аналогичную сумму теплот образования всех исходных реагентов.

Например, пользуясь справочными данными о теплоте образования, определим стандартное изменение энтальпии ΔH^0 для реакции горения этана:



Вещество	C ₂ H ₆ (г)	CO ₂ (г)	H ₂ O(г)
$\Delta H^0_{\text{обр.}}, \text{ кДж/моль}$	- 88,6	- 393,5	- 241,8

$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = [2\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{CO}_2(\text{г})) + 3\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))] - [\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})) + 3,5\Delta H^0_{\text{обр.}}(\text{O}_2(\text{г}))] = [2(-393,5) + 3(-241,8)] - [-88,6 + 3,5 \cdot 0] = -1512,4 + 88,6 = -1423,8 \text{ кДж/моль.}$$

Добавим, что по известному тепловому эффекту реакции образования вещества в одном агрегатном состоянии, можно вычислить тепловой эффект реакции его образования в другом агрегатном состоянии, например:

$$\Delta H^\circ(\text{г}) = \Delta H^\circ(\text{к}) + \Delta H^\circ(\text{возг.}) = \Delta H^\circ(\text{ж}) + \Delta H^\circ(\text{исп.});$$

$$\Delta H^\circ(\text{ж}) = \Delta H^\circ(\text{т}) + \Delta H^\circ(\text{пл}); \Delta H^\circ(\text{возг.}) = \Delta H^\circ(\text{пл.}) + \Delta H^\circ(\text{исп.}),$$

где $\Delta H^\circ(\text{пл})$, $\Delta H^\circ(\text{возг.})$, $\Delta H^\circ(\text{исп.})$ - теплоты плавления, возгонки и испарения в расчете на один моль вещества.

2.2. САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Таблица Менделеева содержит более ста химических элементов. В настоящее время 109 из них получили международное название. Большинство элементов встречается в земной коре в виде химических соединений – различных минералов. Количество известных минералов составляет только около трех тысяч. Это намного меньше, чем число теоретически возможных комбинаций атомов различных элементов в виде химических соединений. Подобное несоответствие объясняется тем, что не все химические элементы реагируют друг с другом или, то же самое, не все химические реакции протекают в реальных условиях.

Фундаментальный закон сохранения энергии свидетельствует, что при любых процессах энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно. Все известные виды энергии взаимно превращаются в строго эквивалентных количествах. Это означает, что в таких процессах, как дробление руды, плавление металла или в химической реакции, энергия не создается и не уничтожается, а только передается от одного тела к другому или превращается из одной формы в другую, в сумме оставаясь постоянной.

Однако закон сохранения энергии не отвечает на вопрос, почему процесс, связанный с превращением энергии из одного вида в другой, протекает именно в данном направлении? Реальные процессы протекают только в определенном направлении и, не изменив условий, нельзя реализовать обратное протекание процесса.

Например, такие процессы как переход теплоты от тела с более высокой температурой к контактирующему с ним менее нагретому телу, превращение работы в теплоту при трении, смешение газов и другие процессы протекают с конечной скоростью. С наступлением равновесия (например, при выравнивании температуры тел, обменивавшихся энергией в форме теплоты, при образовании однородной смеси газов и т. д.) процесс заканчивается.

Процессы, протекающие без воздействия внешних сил и приближающие систему к состоянию равновесия, называются **самопроизвольными**. Очевидно, что обратные по направлению процессы, удаляющие систему от равновесия, без внешнего побуждающего воздействия пойти не могут. Такие процессы являются **несамопроизвольными**. Природные явления свидетельствуют, что процессы, самопроизвольно протекающие в одном направлении, не являются самопроизвольными в обратном направлении.

Так, выпущенные из рук предметы падают на землю, нагретые тела остывают до температуры окружающей среды, сжатая пружина стремится принять исходную форму. Эти и многие другие явления, например, выветривание и изменение состава горных пород, характеризуются тем, что соответствующие системы самопроизвольно стремятся достичь состояния, в котором

они обладают минимумом энергии.

Тенденция к достижению минимума потенциальной энергии является одной из движущих сил, определяющих протекание химических реакций. Аналогично тому, как физическое тело обладает потенциальной энергией благодаря своему положению относительно поверхности земли, так и химические вещества обладают запасом потенциальной энергии, определяемым взаимным расположением ядер и электронов. При изменениях этого расположения в результате химической реакции может высвободиться энергия. Например, самопроизвольный процесс горения природного газа сопровождается значительным экзотермическим эффектом, так как атомы углерода и водорода, образующие углеводороды, в результате реакции горения переходят в кислородные соединения (CO_2 и H_2O).

Добавим, что, тем не менее, известно достаточно большое количество процессов, являющихся самопроизвольными, но не относящихся к экзотермическим. Так, самопроизвольно происходит плавление льда при комнатной температуре, несмотря на то, что данный процесс является эндотермическим. К подобным самопроизвольным процессам относится и эндотермическое растворение многих солей (NaCl , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ и т. д.) в воде. Расширение идеального газа в вакуум также происходит самопроизвольно, причем в изотермических условиях протекания данного процесса энергия системы не меняется.

Приведенные выше примеры процессов плавления льда, растворения солей и расширения идеального газа имеют общую причину самопроизвольного протекания. Эта причина не связана с характером изменения энтальпии системы в ходе процесса. Дело в том, что во всех трех рассмотренных случаях конечное состояние системы отличается большей хаотичностью или неупорядоченностью, чем исходное состояние. Например, молекулы воды, образующие лед, расположены в узлах кристаллической решетки. При плавлении происходит разрушение кристаллической структуры и молекулы получают возможность свободного перемещения относительно друг друга. Поэтому

распределение отдельных молекул в жидкой воде имеет большую неупорядоченность, чем в ее твердом состоянии. Аналогичная ситуация возникает при растворении солей или при расширении газа. Следовательно, уменьшение внутренней энергии системы не является единственным фактором, определяющим возможность самопроизвольного протекания процесса. Самопроизвольное протекание процесса также может быть связано с повышением неупорядоченности системы.

Для характеристики степени неупорядоченности системы используется термодинамическая функция, называемая **энтропией** (обозначается символом S). Чем выше хаотичность системы и меньше степень порядка в ней, тем больше значение ее энтропии. Как и энтальпия, энтропия является функцией состояния. Размерность энтропии [Дж/(моль·град)]. Изменение энтропии в ходе процесса зависит только от исходного и конечного состояний системы, но не зависит от пути, по которому система переходит из одного состояния в другое: $\Delta S = S_{\text{кон.}} - S_{\text{нач.}}$.

Энтропия относится к экстенсивным величинам. Ее значение зависит от количества вещества в системе. Энтропия подчиняется закону аддитивности, то есть энтропия равновесной системы равна сумме энтропий ее отдельных частей, а изменение энтропии всей системы равно сумме изменений энтропии ее частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса (рис. 2.2).

2.3. ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Вернемся к обсуждению двух основных факторов, определяющих направление самопроизвольно протекающих реакций. Один из этих факторов - стремление к достижению минимума энергии системы. Мерой данного

стремления в химических процессах, реализуемых в условиях постоянного давления, является изменение энтальпии ΔH . Вторым фактором - стремление изолированной системы (нет обмена с внешней средой веществом и энергией) к достижению в ходе процесса наиболее вероятного неупорядоченного и хаотического состояния. При химическом взаимодействии данная тенденция проявляется в стремлении к распаду веществ на более простые, к образованию молекул меньшего размера и к равномерному их распределению по всему

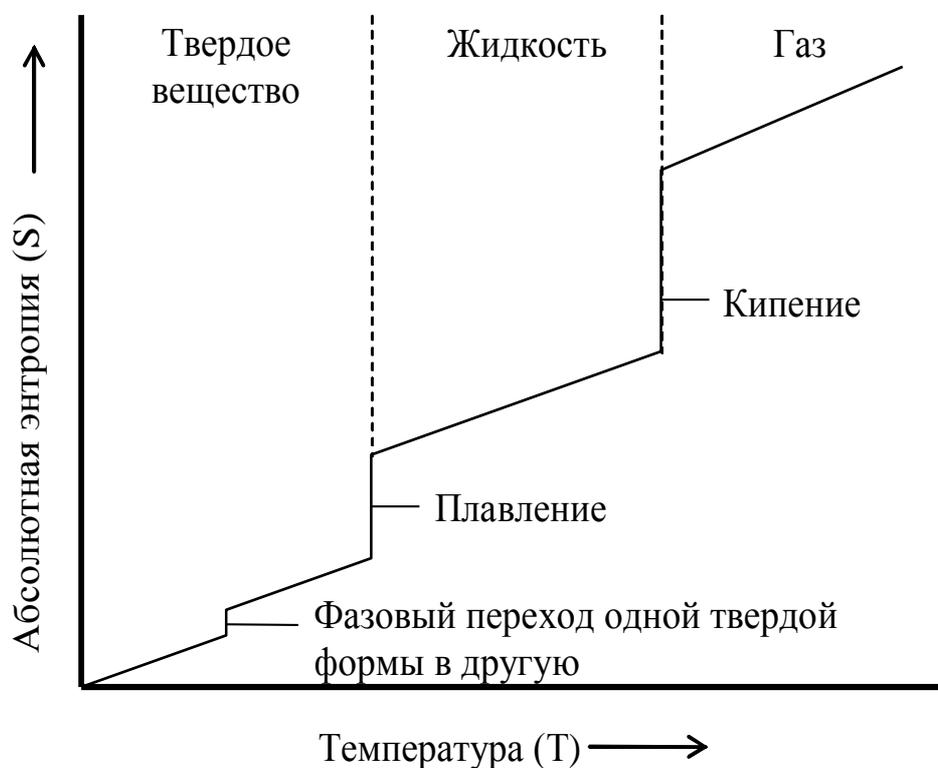


Рис. 2.2. Схема изменения энтропии при повышении температуры вещества

объему системы. Мерой этого стремления является изменение энтропии ΔS , которое происходит в результате таких процессов.

Многие природные процессы протекают в открытых системах, способных обмениваться с окружающей средой веществом и энергией. При протекании химических реакций в открытой системе энтропийному фактору,

действующему в направлении "распыления" частиц и рассеяния вещества, противостоит энтальпийный фактор. Последний действует в направлении агрегации частиц, перераспределения энергии химических связей и межмолекулярного взаимодействия для уменьшения общего запаса энергии системы.

Заключение о возможности самопроизвольного протекания химического процесса в определенном направлении можно получить, рассматривая разность между энтальпийным и энтропийным факторами в виде изменения новой функции ΔG :

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

Если величина ΔG имеет отрицательный знак ($\Delta G < 0$), то в этом случае соответствующий процесс принципиально осуществим и абсолютное значение разности $\Delta H - T\Delta S$ характеризует движущую силу этого процесса.

В том случае, когда величина ΔG положительна ($\Delta G > 0$), химическая реакция самопроизвольно протекать не может. Осуществимой будет обратная реакция, для которой ΔG имеет отрицательное значение.

Подобно тому, как электрический ток течет в направлении от более высокого электрического потенциала к более низкому, так и химическая реакция самопроизвольно протекает только в таком направлении, при котором величина G_1 в исходном состоянии системы больше, чем соответствующая величина G_2 в конечном состоянии, то есть $\Delta G < 0$.

Величину $G = H - TS$ называют **свободной энергией Гиббса** в честь физика Д. Гиббса, показавшего возможность нахождения критерия направленности самопроизвольных процессов в открытых системах.

Энергия Гиббса является таким же свойством вещества или системы в целом, как и энтальпия H , и энтропия S . Для химических реакций, протекающих при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$, изменение энергии Гиббса ΔG не зависит от пути, по которому протекает процесс, а полностью определяется составом и

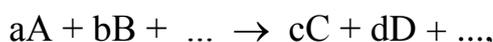
состоянием исходных веществ и продуктов реакции, т. е. энергия Гиббса является функцией состояния системы.

2.4. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Для определения направления протекания реакции или для предсказания возможности ее протекания в стандартных условиях используют изменение стандартной энергии Гиббса ΔG° . Численное значение величины ΔG° реакции позволяет судить, будут ли в стандартных условиях исходные реагенты самопроизвольно реагировать с образованием продуктов (если $\Delta G^\circ < 0$) или нет (если $\Delta G^\circ > 0$).

Значения изменений стандартной энергии Гиббса реакций образования ($\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$) определены для большого числа веществ и занесены в справочники. Причем точно так же, как и для стандартных теплот образования, изменения энергии Гиббса для реакций образования простых веществ в их стандартных состояниях полагают равными нулю. Этот выбор точки отсчета не влияет на величину разности энергий продуктов реакции и исходных веществ.

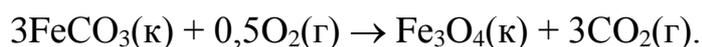
С помощью значений $\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$ можно вычислять изменение стандартной энергии Гиббса для произвольного химического процесса. Так, если записать уравнение химической реакции в общем виде:



то изменение стандартной энергии Гиббса с учетом стехиометрических коэффициентов a , b , c , d будет определяться выражением:

$$\Delta G^\circ = [c\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(C) + d\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(D) + \dots] - [a\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(A) + b\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(B) + \dots].$$

В качестве примера, используя табличные данные, определим, может ли тонкодисперсный порошок сидерита в процессе длительного хранения на воздухе самопроизвольно переходить в магнетит:



сидерит

магнетит

Вещество	$\text{FeCO}_3(\text{к})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$	$\text{CO}_2(\text{г})$
$\Delta G^\circ_{\text{обр.}}$, кДж/моль	-674,6	0,0	-1014,2	-394,4

Стандартное изменение энергии Гиббса для рассматриваемой реакции определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 3\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(\text{CO}_2)] - [3\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(\text{FeCO}_3) + \\ &\quad + 0,5\Delta G^\circ_{\text{обр.}}(\text{O}_2)] = \\ &= [-1014,2 + 3(-394,4)] - [3(-674,6) + 0,5(0,0)] = -173,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Поскольку расчетное значение ΔG° реакции отрицательно, сидерит в стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм.}$) может самопроизвольно реагировать с кислородом, образуя магнетит. Однако полученное заключение ничего не говорит о скорости протекания реакции.

Если сделать упрощение и допустить, что ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры, можно определить изменение стандартной энергии Гиббса при различных температурах:

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

Например, вычислим изменение стандартной энергии Гиббса реакции термического разложения минерала смитсонита (ZnCO_3) при температурах

400 К и 600 К:



Вещество	ZnCO ₃ (к)	ZnO(к)	CO ₂ (г)
ΔH°, кДж/моль	-810,7	-350,6	-393,5
S°, Дж/(моль·К)	92,4	43,6	213,7

$$\Delta G^{\circ}_T = [\Delta H^{\circ}(\text{ZnO}) + \Delta H^{\circ}(\text{CO}_2) - \Delta H^{\circ}(\text{ZnCO}_3)] - \\ - T[S^{\circ}(\text{ZnO}) + S^{\circ}(\text{CO}_2) - S^{\circ}(\text{ZnCO}_3)].$$

$$\Delta G^{\circ}_T = (-350,6 - 393,5 + 810,7) - T(43,6 + 213,7 - 92,4)10^{-3} = 66,6 - 0,165T.$$

$$\Delta G^{\circ}_{400} = 66,6 - 0,165 \cdot 400 = 0,6 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{600} = 66,6 - 0,165 \cdot 600 = -32,4 \text{ кДж/моль.}$$

При 400 К значение ΔG° положительно, разложение смитсонита на оксид металла и углекислый газ не происходит. При 600 К значение ΔG° отрицательно, следовательно, рассматриваемая реакция будет протекать самопроизвольно.

2.5. ПОДЗЕМНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ

Технология подземной газификации угля - перспективный способ разработки угольных месторождений. Данный способ применим для угольных пластов со сложными горно-геологическими условиями залегания, и позволяет совместить добычу, обогащение и переработку угля.

Все технологические операции по газификации угольного пласта осуществляют с земной поверхности, без применения подземного труда работающих. Суть технологии подземной газификации угля заключается в бурении с поверхности земли скважин до угольного пласта с последующей сбойкой. Затем инициируют управляемый очаг горения угольного пласта и создают условия для превращения угля в горючий газ, который поступает по скважинам на земную поверхность (рис. 2.3).

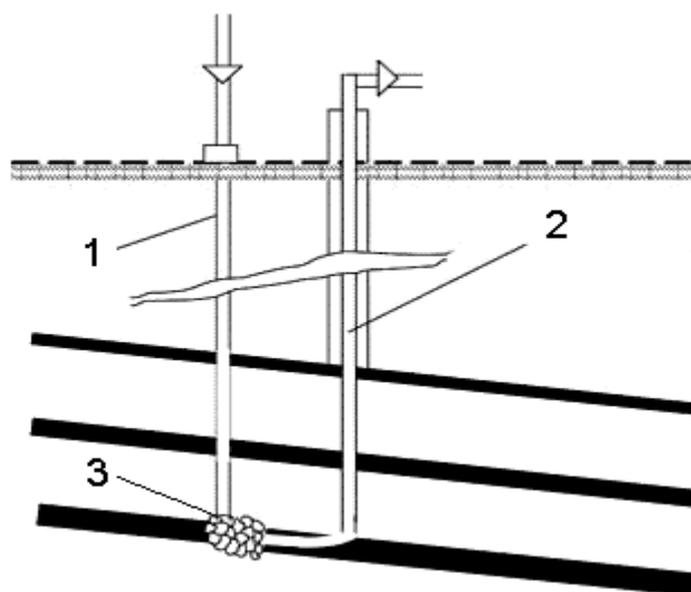


Рис. 2.3. Схема подземной газификации угля:
1 – скважина для воздушного или парокислородного дутья; 2- скважина для отвода продуктов газификации угля; 3 – очаг горения

Расчетный состав газа, производимого на предприятии подземной газификации угля, характеризуется следующими диапазонами изменения содержания отдельных компонентов газа:

а) при использовании воздушного дутья:
 CO_2 - 12,0-15,3 %; C_mH_n - 0,1-0,7 %; O_2 - 0,2 %; CO - 10,0-14,0 %;
 H_2 - 12,1-16,2 %; CH_4 - 2,0-4,0 %; N_2 - 55,0-60,0 %; H_2S - 0,01-0,06 %.

В случае применения для нагнетания в газифицируемый угольный пласт воздушного дутья получается низкокалорийный газ с теплотворной способ-

ностью порядка 4 МДж/м³. Данный горючий газ пригоден для применения в газотурбинных установках, котельных и ТЭЦ;

б) при использовании парокислородного дутья:
СО - 35,0 %; Н₂ - 50,0 %; СН₄ - 7,5 %; С_мН_п - 1,2 %; О₂ - 0,3 %; N₂ - 5,0 %.

В случае применения в технологии газификации угля парокислородного дутья получается среднекалорийный газ с теплотворной способностью 10-13 МДж/м³.

Сегодня практически во всех крупных угледобывающих странах мира интерес к подземной газификации угля возрастает. Данная технология является весьма эффективной и ее реализация рассматривается как возможность получения недорогого газообразного топлива.

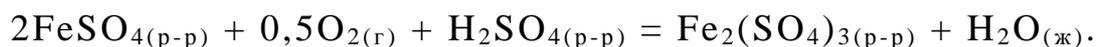
Для энергетики тех регионов, в которых имеются запасы каменного или бурого угля открываются новые возможности, связанные со строительством энергетических предприятий, работающих на собственном энергетическом сырье - газе подземной газификации угля.

2.6. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сульфат железа (III) – химический растворитель сульфидных минералов – особенно активен в присутствии тионовых бактерий, ускоряющих и окисление, и растворение во много раз:



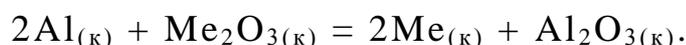
Тионовые бактерии не только непосредственно окисляют и растворяют сульфиды, но и окисляют продукт их разложения Fe²⁺, регенерируя сульфат железа (III), продолжаящий окисление и растворение:



Вычислите тепловой эффект суммарной реакции процесса окисления ковеллина (CuS) в кислой среде, используя стандартные энтальпии образования веществ.

Соединение	H ₂ O _(ж)	CuSO _{4(р-р)}	CuS _(к)	H ₂ SO _{4(р-р)}
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-285,8	-843,9	-53,1	-841,2

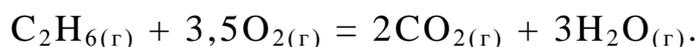
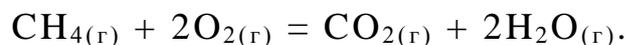
2. Для размораживания мерзлых грунтов, для вторичного дробления руды возможно применение термита – смеси алюминиевого порошка и оксида металла, способную к экзотермической реакции:



Какой оксид Cr₂O₃ или Fe₂O₃ является наиболее теплопроизводительным в смеси с алюминиевым порошком?

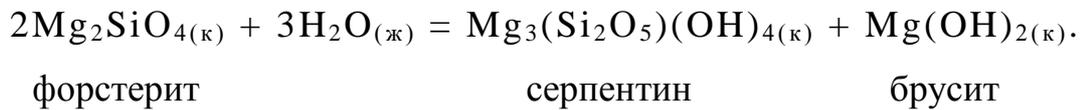
Соединение	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O _{3(к)}
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-1140	-822	-1676

3. В качестве компонента горючей смеси топлив можно использовать метан и этан. Определить, какой из двух этих газов в расчете на 1 г наиболее эффективен, если использовать кислород, запасенный вместе с топливом:



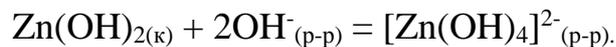
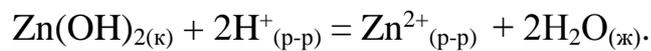
Соединение	CH _{4(г)}	C ₂ H _{6(г)}	CO _{2(г)}	H ₂ O _(г)
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-74,9	-88,6	-393,5	-241,8

4. Покажите расчетом, может ли в стандартных условиях протекать процесс серпентинизации форстерита:



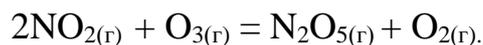
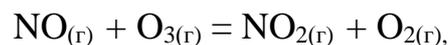
Соединение	$\text{Mg}_2\text{SiO}_{4(\kappa)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_{4(\kappa)}$	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\kappa)}$
ΔG^0_{298} , кДж/моль	-63,2	-237,2	-171,4	-735,7

5. Охарактеризуйте кислотно-основные свойства гидроксида цинка, вычислив изменение энергии Гиббса для реакций:



Соединение	$\text{Zn}(\text{OH})_{2(\kappa)}$	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{p-p})}$	$\text{OH}^-_{(\text{p-p})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{p-p})}$
ΔG^0_{298} , кДж/моль	-556,0	-147,3	-157,4	-237,2	-905,4

6. Атмосферный озоновый слой на высоте 20 - 30 км играет большую роль в обеспечении условий жизни на земле. Озон задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение солнца. С другой стороны, он поглощает инфракрасное излучение земли, препятствуя ее охлаждению. Предполагают, что выделяющийся с выхлопными газами автотранспорта оксид азота реагирует с озоном:



Установите, разрушают ли оксиды азота озоновый слой в стандартных условиях.

Соединение	$\text{NO}_{(г)}$	$\text{O}_{3(г)}$	$\text{NO}_{2(г)}$	$\text{N}_2\text{O}_{5(г)}$
ΔG^0_{298} , кДж/моль	86,6	162,7	51,5	114,2

Может ли в стандартных условиях образовываться озон из O_2 ?

Глава 3
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химия как наука связана с превращениями веществ, происходящими в результате различных химических реакций. Анализ стандартного изменения энергии Гиббса для той или иной предполагаемой реакции позволяет теоретически оценить возможность ее протекания. Однако кроме оценки принципиальной возможности протекания процесса важно знать, насколько быстро могут протекать реакции, а также понимать, какими факторами определяется их скорость. Так, для завершения реакций, происходящих при взрыве тротила или метана достаточно ничтожных долей секунды, многие же геохимические процессы, например, формирование или выветривание горных пород, реализуются за миллионы лет. Раздел химии, посвященный скорости химических реакций, называется химической кинетикой.

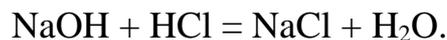
3.1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Скорость какого - либо процесса, как правило, определяют по тем изменениям, которые происходят в ходе процесса за фиксированный промежуток времени. Так, скорость движения материальной точки характеризуют изменением ее координат (перемещением) за определенный промежуток времени, например, в таких единицах, как метры в секунду (м/с).

В ходе химической реакции меняется количество каждого из реагентов: исходные вещества расходуются, а продукты – накапливаются. Следовательно, протекание реакции сопровождается изменением концентраций как исходных веществ, так и продуктов взаимодействия. Поэтому скорость реакции может быть рассчитана через изменение концентрации какого – либо исходного вещества или продукта за определенное время в таких единицах, как моль/(л·с).

В качестве примера рассмотрим реакцию, происходящую при смешивании раствора щелочи NaOH с кислотой HCl. В результате данной реакции

образуются соль NaCl и вода:



Допустим, что начальная концентрация раствора NaOH составляет 0,1 моль/л и мы имеем возможность измерять концентрацию щелочи в различные моменты времени после смешивания с кислотой. По этим данным среднюю скорость реакции \bar{V} определяют как изменение концентрации $\Delta C(\text{NaOH})$ за соответствующий промежуток времени Δt :

$$\bar{V} = - \Delta C(\text{NaOH})/\Delta t.$$

Отрицательный знак в правой части уравнения для средней скорости реакции указывает, что концентрация NaOH уменьшается со временем. По мере протекания реакции реагенты расходуются, средняя скорость снижается; в некоторый момент времени реакция прекращается.

Изменение концентрации реагента, например, HCl в ходе реакции можно представить в графическом виде $C(\text{HCl}) = f(t)$ (рис. 3.1). Подобная графическая зависимость позволяет определить мгновенную скорость реакции, т. е. скорость в конкретный момент времени:

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta C}{\Delta t} \right] = \frac{dC}{dt}.$$

Исходя из графического смысла производной ($dC/dt = \text{tg}\alpha$), получается, что мгновенная скорость определяется угловым коэффициентом ($\text{tg}\alpha$) касательной к кривой $C = f(t)$ в точке, отвечающей интересующему моменту времени t' (см. рис. 3.1).

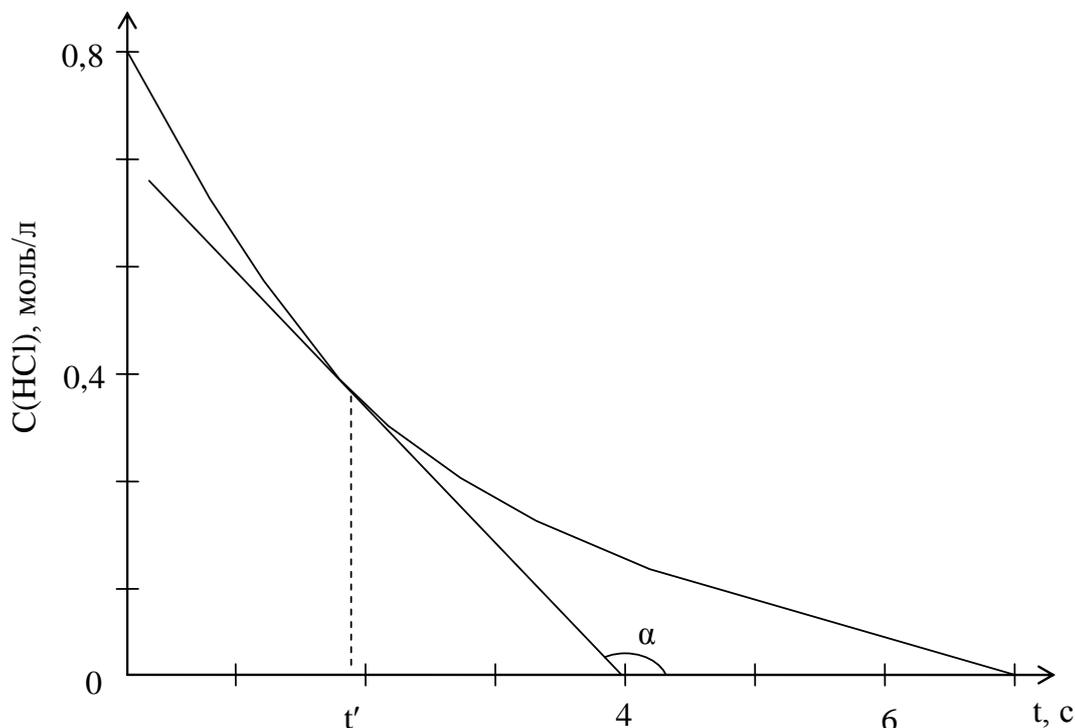


Рис. 3.1. Изменение концентрации раствора соляной кислоты в ходе реакции нейтрализации:
 α – угол наклона касательной к кривой в момент времени t'

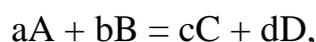
3.2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ

Молекулы различных веществ взаимодействуют друг с другом при столкновениях. Чем чаще столкновения будут происходить, тем быстрее пойдет реакция. Для реакций типично уменьшение их скорости с течением времени, что объясняется уменьшением концентраций реагентов, и, соответственно, снижением частоты столкновений. Наглядным примером, поясняющим влияние концентрации реагента, может служить резко различная скорость горения веществ в чистом кислороде и в воздухе. Содержание кислорода в воздухе – около 20 %, что и определяет меньшую скорость процесса горения.

Общую формулировку влияния концентрации на скорость химических

реакций выражает основной закон химической кинетики – закон действия масс: **при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Причем концентрация каждого реагента берется в степени равной соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции.**

В общем случае для скорости реакции, протекающей по уравнению



можно написать следующее выражение:

$$V = k \cdot C^a(A) \cdot C^b(B).$$

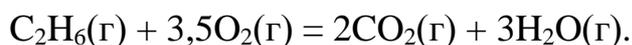
В этом выражении коэффициент пропорциональности k называют **константой скорости химической реакции**. Его значение не меняется при изменениях концентрации, но зависит от температуры.

Определим физический смысл константы k . Для этого рассмотрим случай, когда концентрации реагирующих веществ составляют 1 моль/л, т.е. $C(A) = C(B) = 1$ моль/л. Тогда $V = k \cdot 1 \cdot 1 = k$. Таким образом, численное значение константы соответствует скорости реакции при условии равенства концентрации каждого реагирующего вещества 1 моль/л. Поэтому константу k еще называют **удельной скоростью химической реакции**.

Скорость химической реакции во многом зависит от того, находятся ли реагирующие вещества в одной или разных фазах, т. е. осуществляются гомогенные или гетерогенные реакции.

Если реакционная система однородна и не включает в себе поверхностей раздела между частями системы, отличающимися по физико-химическим свойствам, то ее называют гомогенной. Систему, состоящую из отдельных частей (фаз), отличающихся по свойствам и имеющих поверхности раздела, называют гетерогенной.

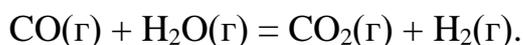
Например, горение этана соответствует протеканию реакции в гомогенной системе:



Скорость этого процесса по закону действия масс определяется выражением:

$$V = k \cdot C(\text{C}_2\text{H}_6) \cdot C^{3,5}(\text{O}_2).$$

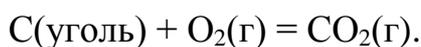
Гомогенной реакцией также является взаимодействие оксида углерода (II) с водяным паром при подземной газификации угля:



Скорость данной реакции зависит от концентрации оксида углерода (II) и паров воды:

$$V = k \cdot C(\text{CO}) \cdot C(\text{H}_2\text{O}).$$

В отличие от рассмотренных примеров гомогенных процессов, в случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Концентрация твердого вещества (не растворенного в воде) представляет собой постоянную величину и поэтому входит в константу скорости. Например, при подземной обработке (газификации) угля в зоне окисления канала газификации происходит гетерогенная реакция:

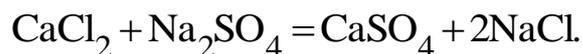


Закон действующих масс для этой реакции запишется так:

$$V = k' \cdot \text{const} \cdot C(\text{O}_2) = k \cdot C(\text{O}_2).$$

Рассмотрим решение типовой задачи.

Определить изменение скорости реакции после упаривания растворов исходных реагентов в три раза:



Решение.

При решении задач, связанных с изменением скорости реакции при варьировании концентрации реагентов, необходимо исходить из основного закона химической кинетики – закона действующих масс. Для реакции, рассматриваемой в данной задаче, в общем виде этот закон выражается следующим образом:

$$V = k \cdot C(\text{CaCl}_2) \cdot C(\text{Na}_2\text{SO}_4).$$

Исходя из закона действующих масс, запишем отношение скорости реакции до упаривания к скорости реакции после упаривания растворов реагентов:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{k \cdot C_1(\text{CaCl}_2) \cdot C_1(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{k \cdot C_2(\text{CaCl}_2) \cdot C_2(\text{Na}_2\text{SO}_4)}.$$

Примем во внимание, что после упаривания растворов исходных реагентов в три раза, их концентрация увеличивается также в три раза ($C_2 = 3C_1$):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_1(\text{CaCl}_2) \cdot C_1(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{3C_1(\text{CaCl}_2) \cdot 3C_1(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{9}.$$

Получаем: $V_2 = 9V_1$.

Ответ: после упаривания растворов исходных реагентов в три раза скорость рассматриваемой реакции увеличится в 9 раз.

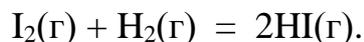
3.3. МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ

На практике закон действующих масс выполняется только для одностадийных реакций, т. е. для реакций, в которых исходные вещества без каких - либо промежуточных превращений образуют продукты. При этом **молекулярностью реакции** называют число молекул, взаимодействие которых ведет к одностадийному образованию продуктов химической реакции. Молекулярность реакции может характеризоваться только целыми числами.

Если в элементарном акте реакции принимает участие одна молекула, превращающаяся в одну или несколько молекул других веществ, то такая реакция называется мономолекулярной. Примерами таких реакций могут служить термический распад карбоната кальция или хлорида аммония:

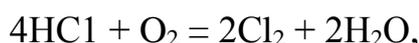


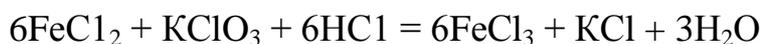
Одновременное участие в элементарном акте химической реакции двух молекул характерно для бимолекулярных реакций, примером которых может быть взаимодействие иода и водорода с образованием иодида водорода:



Реакции, элементарный акт которых сводится к столкновению трех молекул, называют тримолекулярными. Статистически подобное столкновение молекул мало вероятно. Тримолекулярные реакции крайне редки. Реакции же с молекулярностью выше трех в химической практике неизвестны.

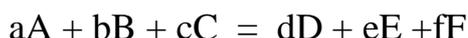
Поэтому представленные ниже химические реакции





нельзя назвать пяти- или тринадцатимолекулярными реакциями. Эти уравнения следует рассматривать лишь как записи суммарных процессов, каждый из которых в действительности может включать довольно длинную цепочку последовательно протекающих моно-, би- или тримолекулярных реакций. В этой цепочке взаимосвязанных превращений одни промежуточные реакции могут протекать быстро и не задерживать ход всего процесса, другие настолько медленны, что именно они будут ограничивать скорость протекания суммарного процесса.

В химической кинетике также пользуются понятием «**порядок реакции**» - это число, равное сумме показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в уравнении для скорости реакции. Если уравнение

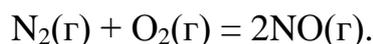


выражает действительный механизм реакции, а зависимость

$$V = k \cdot C^a(\text{A}) \cdot C^b(\text{B}) \cdot C^c(\text{C})$$

достаточно точно характеризует скорость этой реакции, то порядок реакции n можно представить как $n = a + b + c$. В этом случае значения величин, определяющих порядок и молекулярность реакции, численно совпадают. Для многостадийного взаимодействия уравнение химической реакции символизирует суммарный итог всех превращений и порядок реакции всегда ниже, чем кажущаяся молекулярность реакции.

Так, применим закон действия масс к реакции окисления азота до оксида азота (II):



Считая, что данное уравнение выражает действительный механизм процесса,

напишем выражение для скорости реакции:

$$V = k \cdot C(\text{N}_2) \cdot C(\text{O}_2).$$

Однако эксперимент показывает, что данная реакция не является реакцией второго порядка, т. к. ее скорость на самом деле пропорциональна концентрации кислорода в степени $\frac{1}{2}$:

$$V = k \cdot C(\text{N}_2) \cdot C^{1/2}(\text{O}_2).$$

Таким образом, порядок обсуждаемой реакции соответствует не 2, а только 1,5, т. е. в отличие от молекулярности порядок реакции не всегда бывает целочисленным.

Приведем примеры реакций различного порядка:



Известны реакции дробного и нулевого порядка. Нулевой порядок означает, что скорость реакции при $T = \text{const}$ постоянна и не зависит от концентрации реагента. Например, реакция разложения аммиака NH_3 на водород H_2 и азот N_2 , протекающая на поверхности вольфрама, является реакцией нулевого порядка, т. е. скорость ее не зависит от концентрации аммиака:

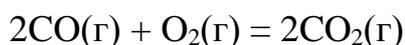


$$V = k \cdot C^0(\text{NH}_3) = k \cdot 1 = \text{const}.$$

3.4. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ

РЕАКЦИИ

Из уравнения Менделеева - Клапейрона $p = CRT$ следует, что изменение давления каждого из компонентов газовой смеси должно оказывать на скорость реакции то же влияние, что и пропорциональное ему изменение концентрации этого компонента. Например, для реакции с участием газов



можно написать:

$$V = k \cdot p^2(\text{CO}) \cdot p(\text{O}_2),$$

где $p(\text{CO})$, $p(\text{O}_2)$ - парциальные давления CO и O_2 соответственно.

Скорость большинства химических реакций повышается с ростом температуры. Более того, возрастание скорости происходит нелинейно. Голландский ученый Вант - Гофф в 1884 г. на основании многочисленных наблюдений и экспериментов установил, что **при повышении температуры на каждые десять градусов скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.**

Это приближенное обобщение известно под названием правила Вант - Гоффа. Математически оно может быть выражено с помощью уравнения:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \gamma^{\Delta t / 10},$$

где V_{t_2} , V_{t_1} - скорость реакции при температуре t_2 и t_1 соответственно;

γ - температурный коэффициент ($\gamma = 2 \div 4$).

Правило Вант - Гоффа носит приближенный характер и служит лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

Значение коэффициента γ часто выходит за указанные Вант - Гоффом пределы, а для конкретной реакции оно не остается неизменным в различных интервалах температуры.

3.5. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к химической реакции, т. е. к образованию продуктов реакции. Во взаимодействии вступает только небольшая часть всех молекул, обладающая некоторым повышенным запасом кинетической энергии. Эти молекулы, обладающие достаточно высокой кинетической энергией для того, чтобы их столкновение с другими молекулами привело к элементарному акту реакции, называют активными (реакционноспособными).

Разность между кинетической энергией, которой должны обладать молекулы, чтобы стать реакционноспособными, и средней кинетической энергией молекул определяет значение энергии активации E_a .

Энергию активации можно определить как ту минимальную дополнительную энергию, которую необходимо сообщить молекуле (двум или трем молекулам для реакций второго или третьего порядка) сверх среднего ее значения для того, чтобы стало возможным химическое взаимодействие. На пути к осуществлению любой химической реакции стоит энергетический барьер, для преодоления которого молекулы реагентов должны приобрести некоторое значение энергии, превосходящее среднюю энергию. Вот этот избыток энергии над ее средним значением, характерным для молекул реагентов в их данном состоянии теплового движения, и представляет собой энергию активации. Чаще всего в обычных условиях лишь небольшая доля от общего числа молекул реагирующих веществ имеет достаточную энергию для преодоления энергетического барьера, отделяющего исходные реагенты от продуктов взаимодействия.

Высокое значение энергии активации реакции означает, что на пути к ее осуществлению стоит высокий энергетический барьер. Преодолеть этот барьер может только небольшая доля от общего числа молекул, и если с помощью соответствующих мер не повысить эту долю, скорость реакции будет небольшой.

Аррениус предложил уравнение, связывающее константу скорости химической реакции с температурой:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k - константа скорости химической реакции, моль/(л·сек); A - предэкспоненциальный множитель, численно равный тому предельно большому значению константы k , которое она имела бы, если бы все без исключения молекулы были активными; e - основание натурального логарифма; E_a - энергия активации, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T - абсолютная температура, К.

Логарифмируя уравнение Аррениуса и деля обе его части на коэффициент перехода от натуральных логарифмов к десятичным (2,303), получим:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT}.$$

Обозначив $-\frac{E_a}{2,303R} = a$, $\lg A = b$, запишем видоизмененное уравнение

Аррениуса, устанавливающее для каждой конкретной реакции линейную связь между логарифмом константы скорости реакции и обратной величиной абсолютной температуры:

$$\lg k = \frac{a}{T} + b.$$

Казалось бы, что высота энергетического активационного барьера E_a определяется энергией, затрачиваемой на разрыв химических связей в моле-

кулах исходных веществ, после чего становится возможным формирование новых химических связей и образование молекул продуктов реакции. Причем энергия, выделяющаяся в ходе создания новых химических связей, частично или полностью компенсирует энергию, затраченную на инициирование реакции. Однако при достоверности данного подхода энергии активации для подавляющего большинства реакций должны были бы быть значительно выше, чем это наблюдается на практике.

Так, представляется, что для начала реакции



необходимо затратить энергию не менее 1194,6 кДж, поскольку на разрыв связей в молекулах N_2 и O_2 должно быть затрачено соответственно $472,7 \cdot 2 = 945,4$ и 249,2 кДж. Экспериментально найденное значение энергии активации для этой реакции равно 411,4 кДж, т. е. почти в три раза меньше.

Очевидно, разрыв химических связей в молекулах исходных веществ и образование новых химических связей необходимо рассматривать не обособленно, а в их взаимном влиянии. Первой стадией практически любого химического процесса является образование промежуточного соединения - активированного (активного) комплекса.

Активированный комплекс представляет собой образование, в котором еще не исчезли первоначально существовавшие связи между атомами и еще не полностью сформировались новые химические связи. Однако электронные оболочки атомов во взаимодействующих молекулах уже деформированы в направлении образования новых химических связей, и исходные химические связи ослаблены. Образование такого промежуточного соединения требует меньших затрат энергии, чем разрыв связей в молекулах исходных веществ, ибо теперь этому разрыву содействует наметившееся наведение новых связей. При этом и энергетический эффект образования молекул ко-

нечного продукта путем распада активированного комплекса будет тоже меньше. Таким образом, образование активированного комплекса приводит к уменьшению высоты энергетического активационного барьера E_a .

Добавим, для того чтобы началась перестройка связей, сталкивающиеся молекулы должны иметь не только достаточную энергию, но и определенную взаимную ориентацию. От взаимной ориентации молекул в момент столкновения зависит, возможно или нет образование между атомами новых связей. Поэтому в действительности лишь некоторая часть столкновений, обладающих энергией, достаточной для протекания реакции, приводит к образованию продуктов.

3.6. ЯВЛЕНИЕ КАТАЛИЗА. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Катализатор представляет собой вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само не расходуется в ходе этой реакции. Реакции с участием таких веществ называют каталитическими.

Известны катализаторы, как ускоряющие протекание реакции, так и замедляющие ее. Соответственно в первом случае катализатор является положительным, а во втором – отрицательным.

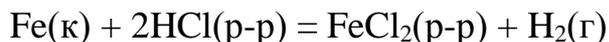
Так, при умеренном нагревании разложение хлората калия происходит спокойно. Это позволяет использовать соль $KClO_3$ в качестве аварийного источника кислорода для дыхания:



Добавка к хлорату калия диоксида марганца MnO_2 резко меняет скорость процесса, придавая ему взрывной характер.

Катализатором, замедляющим скорость реакции, например, взаимо-

действия металлического железа с раствором соляной кислоты

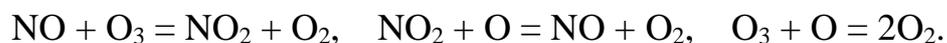


может служить органическое вещество анилин. Катализаторы, позволяющие уменьшить скорость коррозионного разрушения металлов в агрессивных средах, обычно называют ингибиторами коррозии.

Важно, что **действие катализаторов отличается селективностью**, т.е. катализатор, изменяющий скорость какой - либо определенной реакции, обычно не влияет на скорость другой.

Катализатор, находящийся в реакционной системе в том же фазовом состоянии, что и основные участники химической реакции, называется **гомогенным катализатором**. Например, гомогенный катализатор реакции взаимодействия газообразных веществ должен сам находиться в газообразном состоянии.

Рассмотрим случай гомогенного катализа на примере разложения озона O_3 верхних слоев атмосферы под действием оксида азота NO . В этой реакции оксид азота (II) играет роль катализатора. Первоначально NO реагирует с O_3 , в результате чего образуются NO_2 и O_2 . Затем образующийся NO_2 реагирует с атомарным кислородом, присутствующим в стратосфере, и в результате снова получается NO и в качестве второго продукта – O_2 . Последовательность этих реакций и их окончательный результат описываются уравнениями:



В рассматриваемом примере NO играет роль катализатора реакции разложения O_3 , потому что он повышает скорость полной реакции, но сам в результате не подвергается окончательному химическому превращению, а лишь расходуется в одной стадии реакции и вновь образуется на следующей стадии.

Если исходить из уравнения Аррениуса для скорости химической реакции, константа скорости k определяется энергией активации E_a и параметром A . Влияние катализатора на скорость реакции может заключаться в том, что он изменяет или E_a , или A . Катализатор оказывает наиболее существенное влияние на энергию активации E_a . Как правило, положительный катализатор понижает энергию активации химической реакции (рис. 3.2).

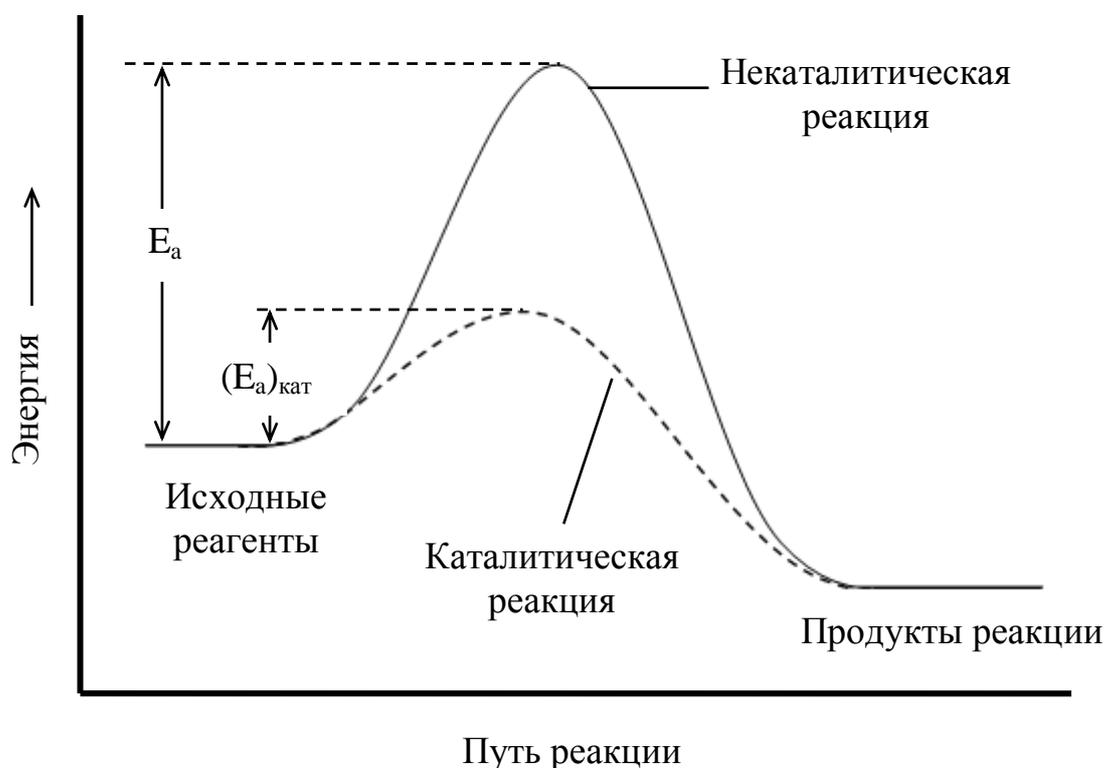
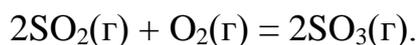


Рис. 3.2. Энергетическая диаграмма химической реакции с использованием катализатора. Действие катализатора заключается в снижении энергии активации реакции E_a

Гетерогенный катализатор находится в реакционной системе в ином по сравнению с реагирующими веществами фазовом состоянии. Например, реакция между молекулами в газовой фазе может катализироваться тонко измельченным оксидом какого - либо металла. В отсутствие катализатора реакция в газовой фазе протекает медленно. Однако при внесении катализа-

тора реакция на поверхности твердого вещества значительно ускоряется.

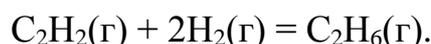
Многие промышленно важные реакции, протекающие в газовой фазе, катализируются поверхностью твердых веществ, например, реакция окисления SO_2 в SO_3 при производстве серной кислоты:



Реакции в растворах также могут катализироваться твердыми веществами. Гетерогенные катализаторы часто изготавливают из тонко измельченных металлов или оксидов металлов. Поскольку каталитические реакции протекают на поверхности, часто прибегают к специальным методам получения катализаторов с очень большой площадью поверхности.

Исходной стадией гетерогенного катализа обычно является адсорбция реагентов. Адсорбция – это связывание молекул с поверхностью вещества. Не все атомы или ионы поверхности обладают реакционной способностью, так как на поверхности могут быть адсорбированы различные примеси (загрязнения), которые занимают многие потенциально реакционноспособные центры и блокируют дальнейшую реакцию. Места поверхности, на которых могут адсорбироваться реагирующие молекулы, называются **активными центрами**. Число активных центров, приходящееся на единицу массы катализатора, зависит от природы катализатора, от способа его приготовления и обработки непосредственно перед использованием.

В качестве примера гетерогенного катализа рассмотрим реакцию гидрирования этилена с образованием этана:



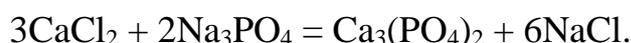
В отсутствие катализатора эта реакция практически не протекает. Однако в присутствии тонко измельченного металла, например, никеля, палладия или платины, реакция идет легко уже при комнатной температуре при

давлении водорода в несколько сотен атмосфер. Механизм этой реакции заключается в следующем. Сначала молекулы этилена и водорода адсорбируются на поверхности металла. Адсорбция водорода приводит к разрыву связи Н-Н и образованию двух связей М-Н, где М - активный центр на поверхности металла. Атомы водорода могут относительно свободно мигрировать по поверхности металла. При столкновении с адсорбированной молекулой этилена атомы водорода связываются с атомами углерода. Последние образуют по четыре химических связи, что уменьшает энергию взаимодействия с поверхностью металла. В результате образовавшаяся молекула этана отделяется от поверхности. Освободившийся активный центр снова адсорбирует следующую молекулу этилена, и весь цикл повторяется сначала.

3.7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Как изменится скорость реакции при охлаждении с 70 °С до 20 °С, если температурный коэффициент γ равен 3?

2. Как изменится скорость реакции после упаривания в 2 раза исходных растворов хлорида кальция и фосфата натрия:



3. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при уменьшении температуры на 30 °С скорость реакции падает в 64 раза?

4. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,5. Во сколько раз увеличится скорость, если температуру повысить на 40 °С?

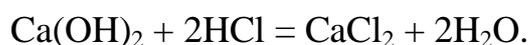
5. Как изменится скорость реакции после повышения общего давления в системе в 2 раза:



6. Как изменится скорость химической реакции при понижении температуры со 170 °С до 120 °С при температурном коэффициенте скорости реакции равном 2?

7. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 40 °С скорость реакции падает в 16 раз?

8. Как изменится скорость реакции после разбавления растворов исходных реагентов в 4 раза:



9. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при повышении температуры на 40 °С скорость возрастает в 16 раз?

10. Температурный коэффициент скорости реакции 2,5. Во сколько раз изменится скорость при охлаждении от 45 до 15 °С?

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Часто в ходе химических реакций исходные реагенты не полностью превращаются в продукты, несмотря на высокую скорость взаимодействия. Это обусловлено тем, что многие реакции в определенных условиях являются обратимыми. Для таких реакций наряду с химическим взаимодействием исходных веществ (прямая реакция) характерно протекание взаимодействия между продуктами (обратная реакция).

С началом реакции концентрации исходных веществ начинают уменьшаться, а концентрации продуктов - расти. Поэтому первоначально скорость прямой реакции также уменьшается, а скорость обратной реакции - растет. Затем, когда обе скорости сравниваются, наступает состояние химического равновесия. В этом состоянии система представляет собой смесь как исходных реагентов, так и продуктов реакции, причем концентрации всех компонентов перестают изменяться при сохранении неизменными внешних условий.

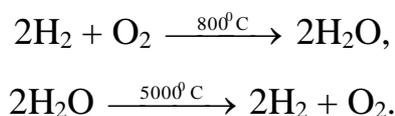
Аналогичное состояние достигается, например, в закрытом сосуде с жидкостью, когда в процессе испарения устанавливается равновесие между парами жидкости и самой жидкостью. В состоянии равновесия скорость перехода молекул жидкости в газовую фазу (испарение) становится равной скорости обратного перехода молекул из пара в жидкую фазу (конденсация).

Химическое равновесие является подвижным, так как при изменении внешних условий равновесие сдвигается в сторону протекания прямой или обратной реакции. Важно, что в состояние равновесия система может придти как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов.

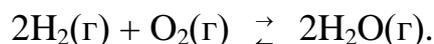
4.1. ГОМОГЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассмотрим реакцию взаимодействия водорода с кислородом. Если смешать газообразные исходные реагенты, то заметные количества паров воды начинают очень медленно образовываться лишь примерно с 400 °С. Дальнейшее нагревание гомогенной смеси ускоряет процесс и выше 600 °С реакция протекает со взрывом.

При температурах выше 600 °С водород и кислород соединяются со взрывом, но при температурах около 5000 °С уже сама вода полностью распадается на водород и кислород:



При промежуточных температурах возможны обе реакции. Данная ситуация имеет место в температурном интервале от 2000 до 4000 °С, когда одновременно происходит образование молекул воды из водорода и кислорода и обратный распад молекул H_2O на водород и кислород. При этих условиях реакция взаимодействия водорода с кислородом становится обратимой, т. е. протекающей в противоположных направлениях:



Для скоростей этих взаимно противоположных реакций можно составить следующие выражения:

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot C^2(\text{H}_2) \cdot C(\text{O}_2), \quad \overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot C^2(\text{H}_2\text{O}).$$

Если $\vec{V} > \overleftarrow{V}$, то за единицу времени молекул воды будет образовываться

больше, чем распадаться; если $\vec{V} < \overleftarrow{V}$, то распадаться будет больше, чем образовываться. Наконец, если $\vec{V} = \overleftarrow{V}$, число распадающихся и образующихся за единицу времени молекул воды будет одинаково; система достигнет состояния равновесия.

Нагреем водяной пар до 2000 °С. В первый момент времени в соответствующей системе молекулы водорода и кислорода отсутствуют и $\vec{V} = 0$. Скорость же реакции разложения молекул воды \overleftarrow{V} при достигнутой температуре является отличной от нуля. По мере разложения молекул воды скорость \vec{V} станет нарастать, а скорость \overleftarrow{V} - уменьшаться. В результате протекания двух противоположных по направлению реакций наступит такой момент, когда обе скорости станут равными по величине.

Если первоначально исходить не из водяного пара, а из водорода и кислорода, то результат будет тем же. И в первом и во втором случае при равенстве скоростей обеих реакций устанавливается **химическое равновесие**. Равновесие **характеризуется тем, что концентрации всех компонентов достигают постоянных значений и в реакционной системе в неизменном количестве присутствуют как исходные реагенты, так и продукты их взаимодействия**.

В состоянии равновесия видимых изменений в системе не происходит. Это обусловлено тем, что взаимно противоположные реакции протекают с одинаковыми скоростями. Причем к одним и тем же равновесным условиям можно подойти с двух различных направлений – либо со стороны исходных веществ, либо со стороны продуктов. Подобное химическое равновесие является **равновесием динамическим**: постоянно идет и образование молекул и их распад, но число образующихся за единицу времени молекул равно числу распадающихся.

Динамическое равновесие очень важно отличать от другого состояния, которое называют **метастабильным равновесием**. Например, можно поме-

стить в реакционный сосуд смесь O_2 , H_2 и H_2O , но не повышать температуру. Из-за низкой температуры химическая реакция развиваться не будет. Соответственно концентрации компонентов смеси не будут меняться со временем, что формально соответствует установлению равновесия, т. е. достижению равенства скоростей прямой и обратной реакций. Однако скорости реакций одинаковы, потому что равны нулю. Истинное (динамическое) состояние равновесия установится в системе лишь при повышении температуры, стимулирующей протекание как прямой, так и обратной реакции.

4.2. КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Пользуясь выражениями для скорости прямой и обратной реакции, можно получить количественную характеристику равновесного состояния системы. При равновесии $\vec{V} = \overleftarrow{V}$, следовательно:

$$\vec{k} \cdot C^2(H_2) \cdot C(O_2) = \overleftarrow{k} \cdot C^2(H_2O_{\text{пар}}).$$

Перенесем константы скоростей в одну сторону уравнения, а концентрации реагентов – в другую:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{C^2(H_2O_{\text{пар}})}{C^2(H_2) \cdot C(O_2)}.$$

Частное от деления двух постоянных величин \vec{k} и \overleftarrow{k} есть также величина постоянная. Она называется константой равновесия и обозначается K_c . Таким образом:

$$K_c = \frac{C^2(H_2O_{\text{пар}})}{C^2(H_2) \cdot C(O_2)}.$$

Константа равновесия K_c представляет собой отношение произведения концентраций продуктов взаимодействия к произведению концентраций исходных веществ. При этом концентрация каждого вещества берется в степени, равной соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Численное значение константы равновесия зависит от температуры, но не зависит от концентрации реагентов. Если происходит изменение концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, это вызывает изменение концентраций всех остальных компонентов, причем таким образом, что K_c сохраняет свое значение.

Для реакций с участием газообразных веществ константа равновесия также может быть выражена через парциальные давления реагентов. В этом случае константу обозначают K_p . Например, для равновесной системы, содержащей пары воды можно записать:

$$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}})}{p^2(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$$

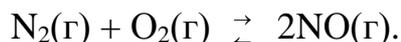
Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $p_i = n_iRT/V = C_iRT$, можно установить связь значений K_p и K_c :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (4.1)$$

Параметр Δn в уравнении (4.1) соответствует изменению числа молей газообразных веществ при переходе от исходных реагентов к продуктам взаимодействия.

K_p и K_c имеют различные значения, когда в химической реакции число молей исходных газообразных реагентов и число молей газообразных продуктов не совпадают, то есть $\Delta n \neq 0$. Когда эти числа совпадают, K_p и K_c будут равны, как, например, для следующей реакции, протекающей без изменения

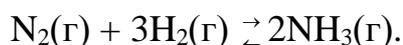
числа молей газообразных веществ:



По величине константы равновесия можно судить о степени протекания реакции. При большом значении K_c или K_p равновесие сильно сдвинуто вправо, т. е. большая часть исходных веществ превращается в продукты. При очень малых значениях константы равновесия прямая реакция протекает в незначительной степени, и равновесная смесь содержит преимущественно исходные реагенты. Также по константе равновесия можно предсказывать направление, в котором будет протекать реакция по мере приближения к равновесию, и вычислять концентрации компонентов в состоянии равновесия.

Например, рассмотрим смесь из 2,00 моль H_2 , 1,00 моль N_2 и 2,00 моль NH_3 , помещенную в сосуд объемом 1 л при температуре 472 К. Будет ли реакция между H_2 и N_2 давать дополнительное количество NH_3 , если при заданной температуре константа равновесия K_c составляет величину 0,105?

Подставим начальные концентрации H_2 , N_2 и NH_3 в выражение для константы равновесия реакции:



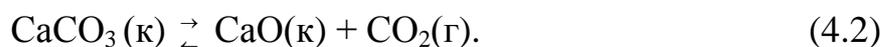
$$K_c = \frac{C^2(\text{NH}_3)}{C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2)}. \quad K'_c = \frac{2,00^2}{1,00 \cdot 2,00^3} = 0,500.$$

По условию задачи известно, что при заданной температуре $K_c = 0,105$. Следовательно, для того чтобы система приблизилась к равновесию, отношение $\frac{C^2(\text{NH}_3)}{C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2)}$ должно уменьшиться с 0,500 до 0,105. Это произойдет при

уменьшении $C(\text{NH}_3)$ и увеличении $C(\text{N}_2)$ и $C(\text{H}_2)$. Следовательно, равновесие будет смещаться справа налево.

4.3. ГЕТЕРОГЕННОЕ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Реакции с участием веществ, находящихся в различных фазовых состояниях называют гетерогенными. Примером такой реакции может служить термическое разложение кальцита в замкнутом объеме:



Общий вид константы равновесия справедлив и для гетерогенных реакций. Только в этом случае концентрации твердых веществ не входят в выражение константы равновесия. Дело в том, что парциальные давления (или концентрации) твердых веществ постоянны (условно можно принять их равными единице) и поэтому включаются в константу K_p . Например, для реакции (4.2):

$$K'_p = \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{CaO})}{p(\text{CaCO}_3)} = \frac{p(\text{CO}_2)\text{const}_1}{\text{const}_2}; \quad \frac{K'_p}{\text{const}_{1,2}} = K_p = p(\text{CO}_2).$$

В качестве примера практического анализа состояния гетерогенного равновесия рассмотрим следующую задачу.

При 573 К для реакции



константа равновесия K_p составляет $1,53 \cdot 10^{-3}$. Определить, будет ли взрывоопасной метановоздушная смесь в замкнутом объеме (помещении) равном 50

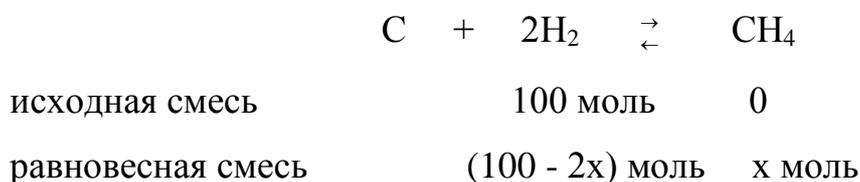
м³, в котором при 573 К и атмосферном давлении контактировали уголь и молекулярный водород. Масса водорода составила 200 г.

Решение.

1. Для рассматриваемой гетерогенной реакции: $K_p = p(\text{CH}_4)/p^2(\text{H}_2)$.

2. Определим исходное количество водорода в системе: $n(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2) = 200/2 = 100$ моль.

3. Определим состав равновесной смеси газов (H_2 и CH_4). Обозначим через x число молей образовавшегося метана. Так как на его образование (согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции) должно израсходоваться $2x$ моль водорода, то в равновесной смеси останется $(100 - 2x)$ моль H_2 . Запишем:



Общее количество водорода и метана в равновесной смеси составляет суммарную величину: $\Sigma n = 100 - 2x + x = (100 - x)$ моль.

Для парциальных давлений компонентов получим следующие выражения (P - атмосферное давление):

$$p(\text{H}_2) = \frac{(100 - 2x)P}{100 - x}; \quad p(\text{CH}_4) = \frac{xP}{100 - x}.$$

Подставим эти выражения в уравнение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)} = \frac{x \cdot P(100 - x)^2}{P^2(100 - x)(100 - 2x)^2} = \frac{x(100 - x)}{P(100 - 2x)^2}.$$

После преобразований и подстановки численных значений величин получим:

$$K_p \cdot P(100 - 2x)^2 = x(100 - x); 1,53 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5 (100 - 2x)^2 = x(100 - x).$$

$$6,2x^2 - 620x + 15499 = 0. \quad x_1 = 50,4 \text{ моль}, \quad x_2 = 49,6 \text{ моль}.$$

Первый корень квадратного уравнения (x_1) - посторонний, так как из условия задачи следует: $100 - 2x \geq 0, \quad x \leq 50$.

4. Оценим взрывоопасность газовой смеси, образующейся при доступе воздуха к 49,6 моль CH_4 в объеме 50 м^3 . Учтем, что нижний предел взрываемости (в объемных процентах) при 293 К и атмосферном давлении для метана в смеси с воздухом составляет 5,0 %, а верхний - 14,9 %.

$$V(\text{CH}_4) = n(\text{CH}_4) \cdot V_m = 49,6 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ моль/л} = 1111 \text{ л}.$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = V(\text{CH}_4)/50 \text{ м}^3 = 1111 \cdot 10^{-3}/50 = 0,022 = 2,2 \text{ \%}.$$

Полученный результат свидетельствует, что образующаяся газовоздушная смесь в указанном объеме (помещении) не будет взрывоопасной по метану. Не достигается нижний предел взрываемости (составляет 4 % по объему) и для водородовоздушной смеси, образуемой остатком водорода.

4.4. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

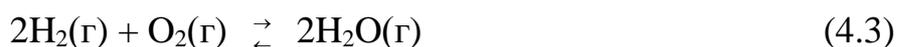
В системе, находящейся в состоянии динамического равновесия, прямой и обратный процессы протекают с одинаковыми скоростями. Изменение условий, в которых находится система, может нарушить состояние равновесия. В результате равновесие будет смещаться до тех пор, пока не установится новое равновесие.

Для определения направления смещения равновесия может быть использован **принцип Ле Шателье - Брауна**:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие (например, изменяют давление, концентрацию реагентов или температуру), то в системе будут развиваться процессы, смещающие равновесие в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.

Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества газообразных веществ. Добавление в равновесную систему какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону протекания реакции, являющейся эндотермической (экзотермической). Знание условий для проведения химической реакции в нужном направлении часто важно в практическом значении. Поэтому рассмотрим влияние различных факторов на смещение химического равновесия более подробно.

Пусть в равновесную систему



вводится избыток водорода. Постоянство значения константы равновесия

$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2\text{O})}{p^2(\text{H}_2)p(\text{O}_2)}$ может быть при этом сохранено только в том случае, если

соответственно уменьшится концентрация кислорода и увеличится концентрация водяного пара. Практически это означает, что, желая при данных внешних условиях полнее использовать кислород, следует увеличивать концентрацию водорода. С другой стороны, чтобы полнее использовать водород, нужно вводить в систему избыток кислорода.

Того же эффекта - более полного использования одного из реагирующих веществ - можно добиться и путем уменьшения концентрации другого участника реакции. Допустим, что система (4.3) заключена в реакционном

сосуде, непроницаемом для водяного пара и кислорода, но пропускающем водород. Тогда последний будет покидать систему, уменьшая тем самым знаменатель выражения для константы равновесия. В силу постоянства K_p , неизбежным результатом этого явится дальнейшее разложение водяного пара и накопление свободного кислорода.

Соединение водорода с кислородом сопровождается выделением тепла, а распад водяного пара - его поглощением. Поэтому, чем больше тепла сообщается системе извне, тем более это благоприятствует распаду водяного пара, т. е. эндотермической реакции. Наоборот, отвод тепла от системы путем ее охлаждения затрудняет распад водяного пара и тем самым благоприятствует более полному соединению водорода с кислородом, т. е. экзотермической реакции. Следовательно, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении - в сторону экзотермической.

Для газообразной системы (4.3) имеем в левой части уравнения 3 моля газов, в правой - 2 моля. Применяя закон Авогадро, найдем, что если бы весь водяной пар разложился на водород и кислород, то система занимала бы объем $V = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 3 = 67,2$ л, а если бы распада совсем не было - $V = V_m \cdot n = 22,4 \cdot 2 = 44,8$ л.

Изменение оказываемого на газообразную систему внешнего давления должно вызывать соответствующее изменение объема. При повышении давления он будет уменьшаться, при понижении - увеличиваться. Допустим, что оказываемое на систему внешнее давление повышается. Равновесие (4.3) при этом будет смещаться в сторону образования водяного пара, т. е. его относительная концентрация возрастет. Но по закону действия масс соответственно ускорится идущее с увеличением объема разложение водяного пара на водород и кислород: $\overleftarrow{V} = kC^2(\text{H}_2\text{O})$. Новое состояние равновесия установится при такой концентрации водяного пара, когда создаваемое самой системой давление станет равно производимому на нее извне.

Таким образом, при увеличении внешнего давления на систему (4.3) равновесие сместится в сторону образования паров воды, при уменьшении - в сторону распада ее молекул. Следует обратить внимание, что речь идет об изменении общего, а не парциального давления газов. Внешнее воздействие на равновесную систему, заключающееся в изменении парциального давления какого - либо газообразного реагента идентично ситуации, когда меняется концентрация этого реагента. В общем случае, для реакций с участием газов повышение внешнего давления смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ. Отсюда вытекает формулировка принципа смещения равновесий применительно к влиянию давления на равновесие обратимых газовых реакций: **при увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ, а при уменьшении давления - в сторону большего.**

В том случае, когда общее число молекул газообразных веществ в левой и правой частях уравнения реакции одинаково, изменение давления не влияет на положение химического равновесия.

Занимаемые твердыми и жидкими веществами объемы мало меняются в процессе изменения внешнего давления. Поэтому данный параметр почти не влияет на равновесия конденсированных систем. В смешанных случаях, когда одновременно имеются вещества в различных агрегатных состояниях, для учета влияния давления на равновесие практическое значение обычно имеет только число молекул газообразных веществ.

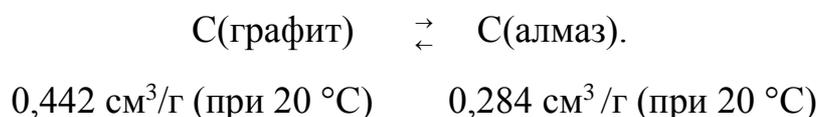
В качестве примера рассмотрим гетерогенную равновесную систему:



Подходя к подсчету количества частиц формально (2 моля - слева и 2 моля - справа), можно было бы сделать вывод, что давление не влияет на равновесие данной системы. Однако газами являются только CO_2 и CO . По-

этому повышение давления будет смещать рассматриваемое равновесие влево (в сторону меньшего числа молей газообразных веществ), а понижение давления - вправо (в сторону большего числа молей газов).

В соответствии с принципом Ле Шателье - Брауна происходят смещения всех фазовых равновесий. Так, если повышать давление в системе, то сдвиг равновесия будет происходить в сторону той фазы, которая имеет меньший удельный объем и большую плотность. Например, с увеличением давления сместится в сторону продукта следующее равновесие (под химическими формулами веществ указаны их удельные объемы при соответствующих температуре и давлении):



Изменение внешнего давления мало влияет на химическое равновесие фазового перехода, когда все участвующие в нем вещества находятся в конденсированном состоянии. Заметно влияют лишь давления порядка $1 \cdot 10^9$ Па. В соответствии с этим, существенно зависят от давления температуры кипения веществ и мало зависят температуры плавления.

Разбавление газообразных реагентов инертным газом приводит к смещению равновесия в том же направлении, что и уменьшение общего давления в системе.

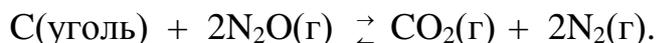
Повышение температуры ведет к смещению фазового равновесия в том направлении, которое характеризуется поглощением теплоты. Так, диссоциация одного моля паров воды на водород H_2 и кислород O_2 требует затрат 241,98 кДж (эндотермический процесс). При обычной температуре вода - вполне термически устойчивое соединение, но с ростом температуры происходит постепенный сдвиг вправо соответствующего равновесия (4.3).

Сдвиг равновесия приводит к тому, что степень разложения воды на

водород и кислород, составляющая, например, 0,03 % при 1273 К достигает 11,2 % при 2773 К.

4.5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

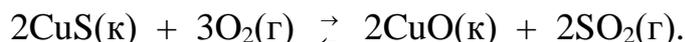
1. Напишите выражение для константы равновесия реакции:



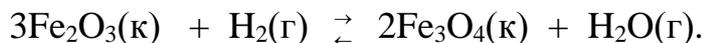
2. Напишите выражение для константы равновесия реакции:



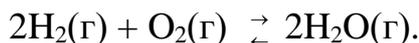
3. Рассчитайте исходную концентрацию O_2 , если равновесные концентрации составляют $\text{C}(\text{O}_2) = 0,1$ моль/л, $\text{C}(\text{SO}_2) = 0,15$ моль/л:



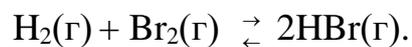
4. Рассчитайте исходную концентрацию водорода, если равновесные концентрации составляют $\text{C}(\text{H}_2) = 0,15$ моль/л, $\text{C}(\text{H}_2\text{O}) = 0,3$ моль/л:



5. Как сдвинется равновесие, если объём системы уменьшится:



6. В какую сторону сдвинется равновесие при уменьшении объёма системы:



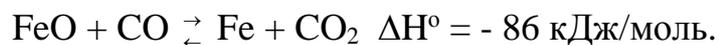
7. В каком направлении сдвинется равновесие при повышении температуры:



8. Как сдвинется равновесие в системе, если уменьшить температуру:



9. Как повлияет на равновесие падение температуры в системе:



Глава 5

ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

5.1. РАСТВОРЫ

Среди различных веществ, окружающих нас в природе, лишь очень немногие не содержат примесей. Большинство природных и техногенных веществ содержат несколько компонентов и представляют собой смеси. Многие такие смеси являются гомогенными (однородными), т. е. составляющие их компоненты равномерно на молекулярном уровне распределены относительно друг друга. Подобные гомогенные системы переменного состава, образованные двумя и более веществами, называют **растворами**.

Примерами растворов служат природные водные системы, многие технические растворы, применяемые при обогащении полезных ископаемых, различные фракции перегонки нефти.

Если при образовании раствора равномерное распределение индивидуальных веществ приводит к образованию твердой однофазной системы, то такую систему называют твердым раствором. Твердые растворы составляют основу большинства применяемых в технике сплавов металлов. Эти растворы также распространены среди природных минералов.

Кроме жидких и твердых растворов существуют газовые растворы. Воздух, которым мы дышим, представляет собой гомогенную смесь газообразных веществ. В окружающем нас мире можно найти много примеров растворов. Так, воды Мирового океана представляют собой водный раствор большого числа различных веществ.

Природные водные растворы являются сложными физико - химическими системами, образующимися при взаимодействии воды с горными породами и минералами. К природным растворам относятся как поверхностные воды (воды рек, озер, морей, океанов), так и подземные воды (почвенные и грунтовые воды, межпластовые, жильные, карстовые воды и т. п.).

Среднее содержание солей в речных водах составляет около 0,01 % (по массе). Несмотря на относительно малое содержание растворенных солей, их

ежегодно выносятся реками в океан более двух миллиардов тонн. Содержание солей в морской воде несравненно больше, чем в речной. Для Мирового океана оно составляет в среднем 3,5 %. Среди солей океана значительно преобладают хлориды и сульфаты натрия и магния. Среднее содержание важнейших ионов океанской воды (в массовых процентах) представлено в таблице 5.1.

Основное количество ионов металлов накапливалось в морской воде в результате разрушения горных пород земной поверхности. Кроме отмеченных выше, океан содержит практически и все остальные известные химические элементы, но в еще меньших количествах.

Для характеристики составных частей растворов используют понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Обычно растворителем называют компонент, сохраняющий свое фазовое состояние при образовании раствора.

Таблица 5.1

Процентное содержание ионов, присутствующих в морской воде в наибольшем количестве

Ион	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
ω, %	1,9	1,1	0,27	0,13	0,041	0,040	0,011

Например, при образовании раствора из NaCl и H₂O растворителем является вода, т. к. именно она переходит в раствор, не меняя своего агрегатного состояния. Если все компоненты раствора до перемешивания находятся в одинаковой фазе, растворителем называют тот компонент, который содер-

жится в наибольшем количестве. Например, в окружающем нас газообразном по агрегатному состоянию растворе - атмосферном воздухе растворителем является азот. Остальные газы, присутствующие в атмосфере в меньшем количестве (кислород, углекислый газ, водород и т. д.), являются растворенными веществами. Количество растворенного компонента принято характеризовать концентрацией раствора.

5.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрация является одной из важных характеристик раствора. Для качественного описания концентрации используются такие понятия как разбавленный и концентрированный раствор. Растворы, содержащие очень много растворенного вещества, называют **концентрированными**, содержащие его немного - **разбавленными**. Концентрированный раствор может быть насыщенным и ненасыщенным.

Для водных растворов веществ при фиксированном значении температуры обычно существует предел насыщения. Например, сколько бы ни находился хлорид натрия в воде при 20 °С, больше 36 г NaCl в 100 г H₂O не растворится, избыточное количество соли останется в твердой фазе.

В насыщенном жидком растворе осадок твердого вещества существует в динамическом равновесии с тем же веществом, находящимся в растворенном состоянии: скорость отрыва частиц с поверхности кристаллов равна скорости их обратного оседания.

Раствор, в котором растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, называется ненасыщенным. При внесении в него новых количеств данного вещества, последнее растворяется и концентрация раствора возрастает. Раствор называется пересыщенным, если его концентрация больше, чем у насыщенного раствора. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результате осторожного охлаждения раствора, насыщенного при

более высокой температуре. Если внести в него частицу того вещества, которое в нем растворено, весь избыток последнего сразу выкристаллизовывается. Пересыщенные растворы в отличие от насыщенных - неустойчивые системы и способны существовать только в отсутствии контактирующей с ними твердой фазы растворенного вещества (затравки).

Следует принимать во внимание, что насыщенный раствор может содержать очень мало растворенного вещества, если оно плохо растворимо. Например, насыщенный раствор CaSO_4 при $18\text{ }^\circ\text{C}$ содержит в 100 г раствора всего 0,2 г соли, тогда как раствор, содержащий 25 г KNO_3 в 100 г воды при $20\text{ }^\circ\text{C}$, - ненасыщенный.

Для количественного выражения концентрации растворов на практике используют несколько способов. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

1. $\omega(\text{X})$ - **массовая доля растворенного вещества**. Определяется отношением массы растворенного вещества X к общей массе раствора. Выражается в процентах или долях единицы:

$$\omega(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{m(\text{раствора})} 100\%.$$

Например, $\omega(\text{NaCl}) = 2,5\%$ - массовая доля хлорида натрия в растворе составляет 2,5 %.

2. $\text{C}(\text{X})$ – **молярная концентрация** (концентрация количества растворенного вещества X). Определяется числом молей $\nu(\text{X})$ данного компонента, приходящимся на единицу объема раствора (1 л); размерность моль/л или второе возможное обозначение – М:

$$\text{C}(\text{X}) = \frac{\nu(\text{X})}{V} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})V} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right].$$

Например, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л или $C(\text{HCl}) = 0,1$ М - молярная концентрация раствора соляной кислоты составляет 0,1 моль/л.

3. $\chi(\text{X})$ – **молярная доля компонента X**. Определяется отношением числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов раствора. Молярная доля может быть выражена как в долях единицы, так и в процентах:

$$\chi(\text{X}) = \frac{v(\text{X})}{\sum v_i}$$

Молярные доли являются наиболее удобными характеристиками состава при теоретическом анализе свойств растворов, поскольку показывают, какую часть от общего числа молекул (атомов) в системе составляют молекулы (атомы) определенного компонента.

4. $b(\text{X})$ – **моляльная концентрация** раствора или моляльность. Определяется отношением количества растворенного вещества $v(\text{X})$ к массе растворителя $m(\text{Y})$; размерность моль/кг:

$$b(\text{X}) = \frac{v(\text{X})}{m(\text{Y})} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right].$$

Следует обратить внимание на различие между молярной концентрацией и моляльностью: при определении моляльности используется масса растворителя, при определении молярности – объем раствора.

5. $C_f(\text{Э}(\text{X}))$ или $C_n(\text{Э}(\text{X}))$ – **молярная концентрация эквивалента (эквивалентная концентрация)**. Определяется отношением числа молей эквивалента вещества $v_f(\text{X})$ к объему раствора; размерность моль (экв)/л или второе возможное обозначение – н.:

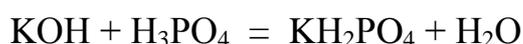
$$C_f(\text{Э}(\text{X})) = \frac{v_f(\text{X})}{V} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{Э}(\text{X}))} \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right].$$

Например, молярная концентрация эквивалента соляной кислоты составляет 0,1 моль/л: $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л или $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ н.; молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты составляет 0,2 моль/л: $C_f(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ моль/л или $C_f(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ н.

Напомним, что **эквивалент Э(X)** - это реальная либо условная частица (атом, молекула либо какая-то часть молекулы) вещества X, которая эквивалентна одному иону водорода в реакции ионного обмена или одному электрону в окислительно - восстановительной реакции.

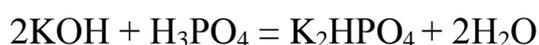
Необходимо особо подчеркнуть, что эквивалент для данного вещества не является неизменной величиной, а зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество.

Поскольку для кислот и оснований эквивалент представляет собой частицу вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним (или каким-либо другим образом эквивалентна ему), то, например, в реакции:



эквивалент фосфорной кислоты равен молекуле H_3PO_4 ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{H}_3\text{PO}_4$), поскольку в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает только один ион водорода.

В другой реакции:



эквивалент кислоты равен половине молекулы ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$), т. к. в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает два иона

водорода.

В случае реакции восстановления KMnO_4 в кислой среде

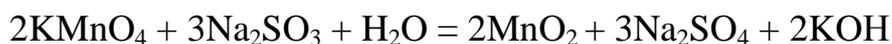


эквивалент KMnO_4 составляет $1/5$ часть молекулы, т. к. в данной реакции один перманганат – ион (одна молекула перманганата калия) присоединяет пять электронов:



Следовательно, $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{ KMnO}_4$.

Для реакции восстановления KMnO_4 в нейтральной среде



эквивалент KMnO_4 будет равен $1/3$ части молекулы, т. к. в данной реакции одна молекула перманганата калия присоединяет три электрона:



Следовательно, $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 1/3 \text{ KMnO}_4$.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалентов этого вещества.

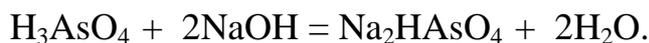
Например, если $\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{ H}_3\text{PO}_4$, то $M(\mathcal{E}(\text{H}_3\text{PO}_4)) = 1/2 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$.

5.2.1. Задачи для самостоятельного решения

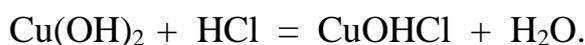
1. Вычислить молярную массу эквивалента основания, исходя из уравнения реакции:



2. Вычислить молярную массу эквивалента кислоты, исходя из уравнения реакции:



3. Вычислить молярную массу эквивалента основания, исходя из уравнения реакции:



4. Рассчитать массовую долю вещества в растворе, полученного при растворении 4 г этого вещества в 30 мл воды.

5. Сколько граммов вещества нужно растворить в 460 г воды, чтобы получить 20 %-ный раствор?

6. Сколько граммов соли и воды содержится в 700 г 11 %-ного раствора?

7. К 1 л 6 %-ного раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,031$ г/мл) прилили 1 л воды. Какова молярная концентрация полученного раствора?

8. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 1 л 0,5 н. раствора?

9. Вычислить молярность 12 %-ного раствора KOH ($\rho = 1,1$ г/мл).

10. В 250 мл раствора KCNS содержится 30 г соли. Вычислить эквивалентную концентрацию раствора.

11. Вычислить молярную концентрацию 20 %-ного раствора сульфата железа (II) ($\rho = 1,21$ г/мл).

12. Сколько граммов AgNO_3 и воды надо взять для приготовления 200 мл 0,1 н. раствора?

13. Сколько граммов хлорида железа (III) содержится в 20 мл 0,15 н.

раствора?

14. По известной молярной концентрации выразить концентрацию водного раствора через массовую долю растворенного вещества, моляльность, молярную долю и эквивалентную концентрацию:

Номер задачи	Растворенное вещество	Концентрация $C(X)$, моль/л	Плотность раствора, г/мл	Температура T , К
1	$AgNO_3$	1,405	1,194	293
2	$AlCl_3$	1,185	1,129	291
3	$BaCl_2$	1,444	1,253	293
4	$CaCl_2$	1,190	1,101	293
5	$Ca(NO_3)_2$	1,100	1,128	291
6	$CdSO_4$	1,034	1,198	291
7	$FeCl_3$	1,900	1,234	293

Ответы. **1.** 20 %; 1,468 моль/1000 г; 0,026; 1,405 моль(экв)/л. **2.** 14 %; 1,22 моль/1000 г; 0,022; 3,555 моль(экв)/л. **3.** 24 %; 1,52 моль/1000 г; 0,027; 2,89 моль(экв)/л. **4.** 12 %; 1,23 моль/1000 г; 0,022; 2,38 моль(экв)/л. **5.** 16 %; 1,161 моль/1000 г; 0,021; 2,2 моль(экв)/л. **6.** 18 %; 1,053 моль/1000 г; 0,019; 2,068 моль(экв)/л. **7.** 25 %; 2,055 моль/1000 г; 0,036; 5,7 моль(экв)/л.

5.3. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Растворимостью называют способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора при определенных температуре и давлении. Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, внешнего давления. Растворимость твердых, жидких и

газообразных веществ в жидкостях во многом зависит от того, являются ли растворенное вещество и растворитель оба полярными или неполярными веществами (взаимная растворимость относительно велика), или одно из них полярно, а другое неполярно (взаимная растворимость незначительна).

Молекула называется **полярной** (дипольной), если в ней центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии r друг от друга. Мерой полярности молекулы служит **дипольный момент μ** - произведение абсолютной величины заряда e одного из полюсов диполя на расстояние r между центрами зарядов: $\mu = er$.

Жидкости, используемые в качестве растворителей, считают малополярными, если дипольный момент образующих их молекул менее $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При отнесении растворителей к числу мало- или сильнополярных можно руководствоваться табличными величинами диэлектрической проницаемости для этих жидкостей. Низким значениям дипольного момента ($\mu < 5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), как правило, отвечают низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 10$); жидкости же, отличающиеся большой полярностью и высокими значениями дипольного момента молекул, характеризуются также и выраженными диэлектрическими свойствами ($\epsilon > 10$).

В табл. 5.2 приведены значения дипольных моментов молекул и диэлектрической проницаемости для наиболее часто применяемых растворителей.

Полярные растворители обычно смешиваются в любых пропорциях и могут также служить хорошими растворителями для других (твердых и газообразных) веществ полярного характера. Точно так же неполярные растворители, обнаруживая неограниченную растворимость друг в друге, могут служить хорошими растворителями для большинства веществ неполярного или малополярного характера. Поэтому задача подбора подходящего растворителя для того или иного вещества может быть упрощена, если известна его полярность.

**Значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости
для распространенных растворителей (T = 298 K)**

Растворитель	$\mu \cdot 10^{-30}$ Клм	ϵ
Ацетон CH_3COCH_3	9,8	20,7
Бензол C_6H_6	0	2,28
Вода H_2O	6,1	80,08
Метанол CH_3OH	5,6	32,63
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13,3	34,75
Сероуглерод CS_2	0	2,64
Тетрахлорид углерода CCl_4	0	2,24
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,3	2,38
Хлороформ CHCl_3	3,8	4,72
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,7	25,2

Растворимость различных веществ в одном и том же растворителе, например, в воде, может изменяться в значительных пределах. Принято считать легкорастворимым вещество, растворимость которого при комнатной температуре (293 K) превышает 10 г на 100 г растворителя. Если растворимость находится в пределах 0,01 – 1,00 г на 100 г растворителя, то вещество считают труднорастворимым. При растворимости менее 0,01 г на 100 г растворителя вещество считают практически нерастворимым.

Образование раствора двумя веществами, каждое из которых находится в конденсированном состоянии (твердом или жидком), обычно сопровождается сравнительно небольшими изменениями объема (чаще всего в сторону сокращения). При этом давление незначительно влияет на величину их

взаимной растворимости. Лишь при давлениях порядка 10^9 Па удается отметить существенное изменение взаимной растворимости такого рода веществ, причем характер этого изменения можно предсказать, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна.

Так, если при образовании раствора из двух твердых или жидких веществ А и В происходит сокращение объема, то увеличение давления оказывает положительное влияние на их взаимную растворимость. Если же при растворении имеет место увеличение объема системы, то давление оказывает отрицательное влияние на растворимость. Например, растворение нитрата аммония NH_4NO_3 в воде сопровождается увеличением объема и при давлениях порядка 10^9 Па растворимость этого вещества в воде уменьшается примерно вдвое в сравнении с растворимостью при атмосферном давлении. Если растворяемое вещество газ, а растворителем является жидкость (или твердое вещество), то образование раствора сопровождается значительным сокращением объема системы. В соответствии с этим растворимость газов в жидкостях заметно возрастает по мере увеличения давления.

Согласно устоявшимся представлениям, растворяемое вещество взаимодействует с молекулами растворителя. В результате в растворе образуются соединения, состоящие из растворенного вещества и растворителя. Такие соединения получили название сольватов (от латинского *solvere* – растворять), а если растворитель – вода, то гидратов. Состав сольватов в растворе непостоянен: он меняется с изменением концентрации и температуры раствора. Наряду с сольватами (гидратами) в растворе имеются и свободные молекулы растворителя. Поэтому состав раствора в отличие от химических соединений может меняться в широких пределах. Гидраты часто удается выделить, охлаждая или выпаривая раствор, например, получены гидраты $\text{SiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Некоторые гидраты оказываются нестойкими, легко разлагаются при выпаривании раствора. Их существование в растворе удастся доказать лишь косвенными методами, например, исследуя спектры поглощения.

5.4. ОСМОС. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Растворы различных веществ обладают способностью к диффузии. Это явление заключается в том, что сольватированные молекулы (ионы) растворенного вещества самопроизвольно перемещаются в среде растворителя из локальных областей большей концентрации в локальные области меньшей концентрации. В результате с течением времени концентрация раствора становится одинаковой во всем объеме жидкости. Самопроизвольное выравнивание концентрации происходит и тогда, когда два раствора различной концентрации (или раствор и растворитель) отделены друг от друга полупроницаемой перегородкой (мембраной). Такие перегородки легко пропускают через себя молекулы растворителя (например, воды), но задерживают частицы растворенного вещества. Этим свойством обладают пергамент, оболочки клеток и др. Выравнивание концентрации через полупроницаемую мембрану идет односторонне – путем поглощения растворителя из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану называется **осмосом**.

Механизм осмоса можно представить следующим образом. Так как концентрация молекул воды в разбавленном растворе больше, чем в концентрированном, а система стремится к равновесному состоянию, то из первого раствора во второй проникает через полупроницаемую мембрану больше молекул воды, чем уходит в обратном направлении. Давление, которое надо приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от раствора полупроницаемой мембраной, называется осмотическим.

Немецкий ученый Пфедфер в 1887 году установил следующие **закономерности осмоса**:

1) осмотическое давление при постоянной температуре прямо пропорционально концентрации раствора:

2) осмотическое давление при постоянной концентрации пропорционально абсолютной температуре.

В том же 1887 году голландский ученый Вант - Гофф открыл закон:

осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа занимало при той же температуре объем, равный объему раствора:

$$p = CRT, \quad (5.1)$$

где p - осмотическое давление раствора; C - молярная концентрация раствора; R - константа, численно равная универсальной газовой постоянной; T - абсолютная температура.

Закон Вант - Гоффа применим лишь к разбавленным растворам неэлектролитов, т. е. к тем системам, в которых можно пренебречь взаимодействием молекул растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя. Растворы неэлектролитов высокой концентрации и электролитов любой концентрации обнаруживают значительные отклонения от этого закона.

Осмотическое давление проявляется лишь в том случае, если на пути к равномерному распределению растворенного вещества во всем объеме раствора встает полупроницаемая мембрана. При этом стремление растворенного вещества к диффузии в направлении меньших концентраций проявляется в виде одностороннего давления на полупроницаемую перегородку, поскольку давление по другую сторону этой перегородки, проистекающее от тех же самых тенденций, меньше. Таким образом, осмотическое давление не означает какое-то дополнительное механическое давление в растворителе, возникающее из-за наличия в нем растворенного вещества, а является лишь мерой стремления растворенного вещества к равномерному распределению во всем объеме растворителя, находящегося по обе стороны полупроницаемой мембраны.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют **изотоническими**. Исходя из уравнения (5.1), можно было бы ожидать, что растворы самых разнообразных веществ, имеющие одну и ту же молярную концентрацию, должны быть изотоническими. В действительности из-за того, что одни вещества при растворении распадаются на ионы (более подробно о диссоциации – раздел 6) или же в результате ассоциации образуют более сложные агрегаты молекул, а другие при этом не претерпевают изменений, растворы равной молярной концентрации не всегда оказываются изотоническими.

Если учесть, что из n_0 молекул растворенного вещества образуется n_i дочерних частиц, то в уравнение (5.1) для расчета осмотического давления необходимо ввести дополнительный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом Вант - Гоффа:

$$p_{\text{осм.}} = i \cdot C \cdot R \cdot T.$$

Коэффициент i равен отношению числа отдельных частиц (молекул, ионов, ассоциированных молекул) n_i к общему числу молекул растворенного вещества n_0 в объеме раствора: $i = n_i / n_0$. Он показывает, во сколько раз число частиц в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита с такой же концентрацией.

Если из общего числа молекул растворенного вещества какая то часть α их первоначального количества распалась на v дочерних частиц, а оставшая часть молекул $(1 - \alpha)$ остается в неизменном виде, то изотонический коэффициент будет равен:

$$i = \alpha v + (1 - \alpha) = \alpha(v - 1) + 1.$$

Для электролита, распадающегося на 2 иона ($v = 2$), например, для NaCl, $i = 1 + \alpha$; для CaCl₂ (распадается на три иона) $i = 1 + 2\alpha$ и т. д. Для ассоциата,

например, H_2F_2 ($\nu = 1/2$) $i = 1 - 1/2\alpha$. Во всех случаях α - это степень диссоциации или степень ассоциации растворенного вещества, выраженная в долях единицы.

5.4.1. Примеры решения задач

Задача 1. Давление паров воды при 293 К составляет 2332,82 Па, а давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество – 2290,26 Па.

Определите осмотическое давление раствора при 313 К, если его плотность при этой температуре 1,01 г/см³, а молярная масса растворенного вещества равна 60 г/моль.

Решение.

1) Определим молярную долю растворенного вещества в растворе:

$$N_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{2332,82 - 2290,26}{2332,82} = 0,0182.$$

2) Пересчитаем концентрацию, выраженную в молярных долях, на молярную концентрацию:

$$C_2 = \frac{1000\rho N_2}{N_2M_2 + N_1M_1} = \frac{1000 \cdot 1,01 \cdot 0,0182}{0,0182 \cdot 60 + 0,9818 \cdot 18,016} = 0,98 \text{ моль/л.}$$

3) Определим осмотическое давление:

$$p_{\text{осм.}} = CRT = 0,98 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 313 = 2,573 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

Ответ: осмотическое давление раствора составляет $2,573 \cdot 10^6$ Па.

Задача 2. В каком растворе осмотическое давление будет максимальным,

если $C(\text{NaCl}) = C(\text{K}_2\text{SO}_4) = C(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0,2$ моль/л?

Решение.

1) Осмотическое давление растворов электролитов (NaCl и K_2SO_4) будет выше, чем осмотическое давление раствора неэлектролита – глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), так как:

$p_{\text{осм.}}(\text{NaCl}) = iCRT$; $p_{\text{осм.}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = iCRT$; $p_{\text{осм.}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = CRT$, где $i > 1$.

2) Из двух растворов электролитов максимальное осмотическое давление будет в растворе с наибольшим изотоническим коэффициентом i .

Для сильных электролитов степень электролитической диссоциации α можно принять за 1, тогда: $i(\text{NaCl}) = 1 + 1(2-1) = 2$; $i(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 + 1(3-1) = 3$.

Ответ: наибольшим осмотическим давлением в ряду рассмотренных растворов обладает раствор сульфата калия.

5.4.2. Задачи для самостоятельного решения

1. При 290 К осмотическое давление раствора, содержащего 0,125 г органического вещества в 25 мл воды, равно $2,006 \cdot 10^5$ Па. Вычислить молярную массу растворенного вещества. Ответ: 60 г/моль.

2. Сколько граммов глицерина следует растворить в $0,001 \text{ м}^3$ воды, чтобы осмотическое давление полученного раствора при 290 К было $2,026 \cdot 10^5$ Па? Ответ: 7,73 г.

3. При температуре 300 К осмотическое давление раствора сахара составляет $1,064 \cdot 10^5$ Па. Определите осмотическое давление этого раствора при 273 К. Ответ: $9,682 \cdot 10^4$ Па.

4. При 298 К давление паров воды равно 23,76 мм рт. ст., а давление паров раствора глицерина - 23,68 мм рт. ст. Вычислите осмотическое давление этого раствора при 310 К. Плотность раствора составляет величину

1,0017 г/см³. Ответ: 4,585·10⁵ Па.

5.5. ДАВЛЕНИЕ ПАРА РАСТВОРИТЕЛЯ НАД РАСТВОРОМ. ЗАМЕРЗАНИЕ И КИПЕНИЕ РАСТВОРА

Жидкость, помещенная в замкнутый объем, испаряется и молекулы ее пара, ударяясь о стенки сосуда, создают определенное давление. Это давление растет с повышением температуры. Если в этой жидкости растворить нелетучее вещество (например, сахар), то при той же температуре давление пара над раствором будет ниже, чем над чистым растворителем. Это можно пояснить так. У раствора часть поверхности, с которой происходит испарение, занята молекулами растворенного вещества. Поэтому в единицу времени с этой поверхности испаряется меньше молекул растворителя, следовательно, падает и создаваемое ими давление.

Французский ученый **Рауль установил закон** (1887 г.):

в разбавленных растворах нелетучих неэлектролитов понижение давления пара пропорционально количеству вещества, растворенного в данном количестве растворителя:

$$\Delta p = p \frac{n}{N}, \quad (5.2)$$

где Δp – понижение давления пара над раствором; p – давление пара чистого растворителя; n – число молей растворенного вещества; N – число молей растворителя.

Из уравнения (5.2) следует, что понижение давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества и определяется только его концентрацией: чем выше концентрация раствора, тем сильнее уменьшается давление пара над ним.

Жидкость кипит при той температуре, при которой давление насы-

щенного пара становится равным внешнему давлению. С другой стороны, температура замерзания – это та температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению пара над тем же веществом в твердом состоянии. Например, температура кипения воды при нормальном давлении равна $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а замерзания – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление пара льда и жидкой воды $4,6\text{ мм рт. ст.}$ (613 Н/м^2). Так как давление пара раствора ниже давления пара чистого растворителя, то раствор кипит при более высокой, а замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель (рис. 5.1).

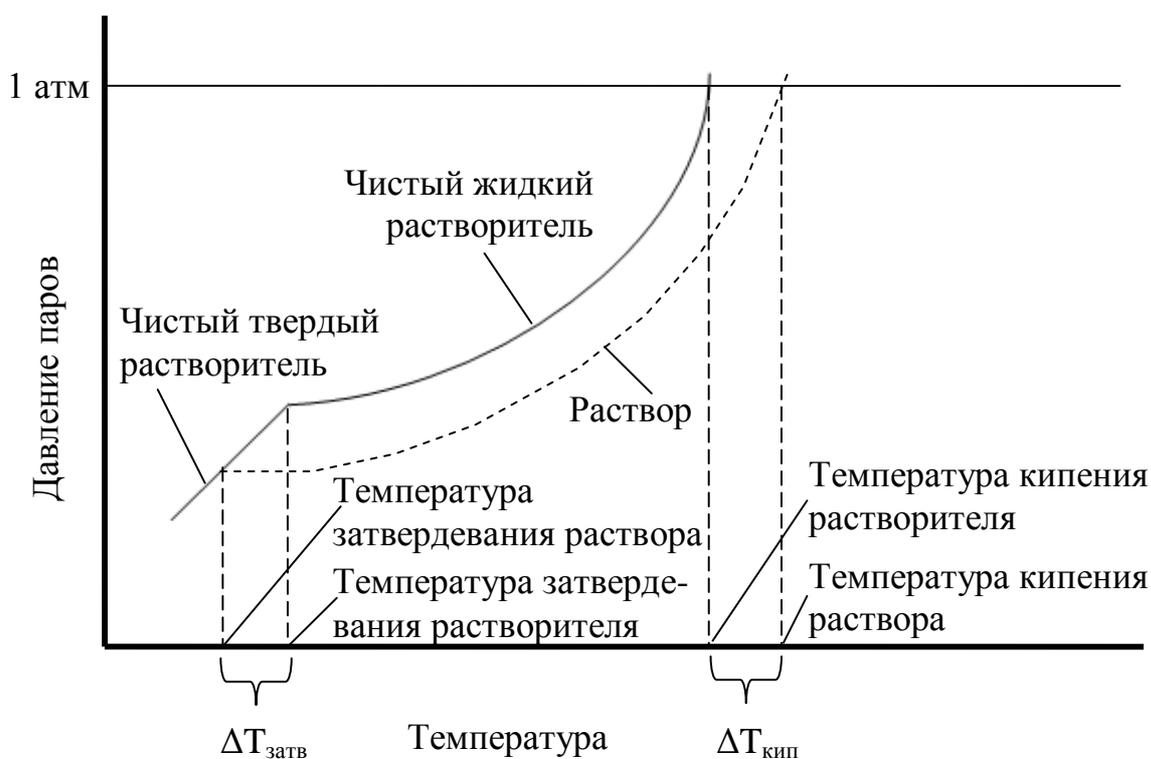


Рис. 5.1. Температурная зависимость парциального давления паров чистого растворителя и паров раствора нелетучего вещества при постоянном атмосферном давлении

Степень повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания разбавленного раствора не зависит от природы растворенного вещества, а обусловлена только числом растворенных частиц в определенном количестве растворителя, что подчиняется закону Рауля: **понижение темпе-**

ратуры замерзания и повышение температуры кипения пропорциональны моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T = K \cdot b,$$

где ΔT - понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора; K - коэффициент пропорциональности; b - моляльная концентрация.

Из формулы видно, что если для неэлектролита $b = 1$ моль/1000 г растворителя, то $K = \Delta T$.

В случае замерзания раствора коэффициент K называется **криоскопической константой**, в случае кипения - **эбуллиоскопической константой**. Эти величины постоянны для конкретного растворителя. Например, для воды $K_{\text{криоск.}} = 1,86$, $K_{\text{эбулл.}} = 0,52$.

5.5.1. Примеры решения задач

Задача 1. Определите моляльную концентрацию примесей в технической уксусной кислоте, если она замерзает при 289,4 К, а ее криоскопическая константа равна 3,9. Температура замерзания чистой уксусной кислоты составляет 289,7 К.

Решение.

1) Определим понижение температуры замерзания уксусной кислоты в присутствии примесей:

$$\Delta T_{\text{крист.}} = T_{\text{крист.}}^0 - T_{\text{крист.}} = 289,7 - 289,4 = 0,3 \text{ К.}$$

2) Рассчитаем содержание примесей в 1000 г технической уксусной кислоты:

$$m = \frac{\Delta T_{\text{крист.}}}{K_{\text{крист.}}} = \frac{0,3}{3,9} \approx 0,08 \text{ моль.}$$

Ответ: молярная концентрация примесей в уксусной кислоте составляет величину 0,08 моль/кг.

Задача 2. При растворении 0,6 г вещества - неэлектролита в 25 г воды температура кипения раствора повышается на 0,204 К. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения раствора повышается на 0,668 К. Определить эбуллиоскопическую постоянную бензола, если эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,512.

Решение.

1) Определим молярную массу растворенного в воде вещества:

$$M_2 = \frac{K_{\text{эбулл.}} \cdot m_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип.}} \cdot m_1} = \frac{0,512 \cdot 0,6 \cdot 1000}{0,204 \cdot 25} = 60 \text{ г/моль.}$$

2) Рассчитаем эбуллиоскопическую постоянную бензола:

$$K_{\text{эбулл.}} = \frac{\Delta T_{\text{кип.}} \cdot M_2 \cdot m_1}{m_2 \cdot 1000} = \frac{0,668 \cdot 60 \cdot 20}{0,3 \cdot 1000} = 2,67.$$

Ответ: эбуллиоскопическая постоянная бензола равна 2,67.

Задача 3. Определить степень электролитической диссоциации хлорида натрия и хлорида кальция в 2,5 % - ных водных растворах. Температуры кристаллизации растворов составляют 271,61 К и 271,95 К соответственно. Криоскопическая постоянная для воды равна 1,85.

Решение.

1) Определим молярные концентрации растворов:

$$m(\text{NaCl}) = \frac{\omega(\text{NaCl})1000}{M(\text{NaCl})\omega(\text{N}_2\text{O})} = \frac{2,5 \cdot 1000}{58,5 \cdot 97,5} = 0,438 \text{ моль/кг.}$$

$$m(\text{CaCl}_2) = \frac{\omega(\text{CaCl}_2)1000}{M(\text{CaCl}_2)\omega(\text{H}_2\text{O})} = \frac{2,5 \cdot 1000}{111 \cdot 97,5} = 0,231 \text{ моль/кг.}$$

2) Рассчитаем изотонические коэффициенты для этих растворов:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{крист.}}}{K_{\text{криоск.}} \cdot m}; i(\text{NaCl}) = \frac{273,15 - 271,61}{1,85 \cdot 0,438} = 1,901; i(\text{CaCl}_2) = \frac{273,15 - 271,95}{1,85 \cdot 0,231} = 2,808.$$

3) Рассчитаем степень электролитической диссоциации веществ, принимая во внимание, что молекула NaCl диссоциирует на два иона ($\nu = 2$), а молекула CaCl₂ – на три ($\nu = 3$):

$$i = \alpha(\nu - 1) + 1; \alpha(\text{NaCl}) = \frac{1,901 - 1}{2 - 1} = 0,901 \text{ (90,1\%)}; \alpha(\text{CaCl}_2) = \frac{2,808 - 1}{3 - 1} = 0,904.$$

Ответ: $\alpha(\text{NaCl}) = 90,1 \%$, $\alpha(\text{CaCl}_2) = 90,4 \%$.

5.5.2. Задачи для самостоятельного решения

1. Температура кипения бензола равна 80,1 °С. Его молярная теплота испарения составляет 30,77 кДж/моль. Определить температуру кипения раствора, содержащего 0,01 молярную долю нелетучего вещества в бензоле. Ответ: 80,44 °С.

2. Температура кипения сероуглерода 46,20 °С. Его эбуллиоскопическая постоянная составляет 2,3. В 50 г сероуглерода растворено 0,9373 г бензойной кислоты. Полученный раствор имеет температуру кипения 46,39 °С. Опре-

делить молярную массу бензойной кислоты в сероуглероде. Ответ: 226,9 г/моль.

3. Раствор, содержащий в 42 г бензола 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молярной массой 182 г/моль, кипит при 80,27 °С. Температура кипения чистого бензола 80,1 °С. Определить молярную теплоту испарения бензола. Ответ: 31,19 кДж/моль.

4. Сколько граммов глицерина необходимо добавить к 1,0 кг воды, чтобы раствор не замерзал до минус 0,5 °С? Криоскопическая постоянная воды равна 1,86. Ответ: 24,75 г.

5. Раствор, содержащий 1,5 г KCl в 100 г воды, замерзает при - 0,684 °С. Определить изотонический коэффициент и давление паров воды над этим раствором при 25 °С. Давление паров чистой воды при 25 °С равно 23,76 мм рт. ст. Ответ: $i = 1,83$; $p(\text{H}_2\text{O}) = 23,60$ мм рт. ст.

6. Технический диметиламин замерзает на 0,10 градуса ниже температуры плавления (180,97 °С) чистого вещества. Вычислить молярный процент примесей, считая, что твердых растворов не образуется. Теплота плавления чистого диметиламина 5941,28 Дж/моль. Ответ: 0,22 мол. %.

7. Температура замерзания водного раствора сахара равна - 0,216 °С. Вычислить осмотическое давление раствора при этой температуре, если $K_{\text{зам}} = 1,86$, а плотность равна 1,01 г/см³. Ответ: $2,54 \cdot 10^5$ Па.

5.6. ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Растворимость веществ в воде имеет особое значение в связи с той

большой ролью, которую вода играет в природе. Рассмотрим влияние, которое оказывают на растворимость температура и давление.

Растворимость газа в любом растворителе повышается при возрастании давления газа над поверхностью растворителя. В то же время растворимость, твердых и жидких веществ мало зависит от давления. Чтобы разобраться в причине влияния давления на растворимость газов, рассмотрим равновесие, устанавливающееся при их растворении.

Рассмотрим систему, представляющую собой цилиндр с поршнем. В цилиндре находится конденсированное жидкое вещество и его пары. С установлением равновесия скорость перехода молекул пара (газа) в жидкость и скорость перехода молекул из жидкости в газовую фазу уравниваются.

Допустим, что на поршень оказывают дополнительное давление и в результате происходит сжатие газа над раствором. Если объем газа над раствором уменьшится вдвое по сравнению с исходным объемом, давление газа должно возрасти приблизительно вдвое по сравнению с исходным давлением. Но это означает, что частота столкновений молекул газа с поверхностью раствора и, следовательно, скорость их перехода в раствор также возрастают в два раза. В результате растворимость газа должна увеличиваться до тех пор, пока вновь не установится равновесие, другими словами, до тех пор, пока скорость перехода молекул газа в раствор не уравнивается со скоростью перехода растворенных молекул из раствора в газовую фазу. Таким образом, растворимость газа должна возрастать пропорционально его давлению. Соотношение между давлением газа и его растворимостью выражается простым уравнением, которое носит название «закон Генри»:

$$C(X) = k p(X),$$

где $C(X)$ - концентрация газа в жидкой фазе; $p(X)$ - давление газа над раствором; k - коэффициент пропорциональности (постоянная Генри).

В качестве примера укажем, что растворимость чистого газообразного азота в воде при 25 °С и давлении $7,9 \cdot 10^4$ Па равна $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Если удвоить парциальное давление газа, то, согласно закону Генри, растворимость азота в воде также удвоится и составит $1,06 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Закономерное уменьшение растворимости газов с повышением температуры имеет место в природе. Так, уменьшение растворимости O_2 в воде с повышением температуры - один из нежелательных эффектов, вызываемых «тепловым загрязнением» водоемов. Этот эффект имеет особенно серьезное значение для глубоких озер. Плотность теплой воды меньше плотности холодной воды, поэтому теплая вода остается на поверхности и не перемешивается с холодной. Это затрудняет растворение кислорода в глубоких слоях воды и, таким образом, отрицательно влияет на все формы жизни в воде.

Отметим, что растворимость большинства твердых веществ повышается с ростом температуры. Влияние температуры на растворимость зависит от изменения энтальпии, которым сопровождается процесс растворения. Если растворение веществ представляет собой эндотермический процесс, то растворимость этих веществ повышается с ростом температуры. Это можно понять, если воспользоваться принципом Ле Шателье - Брауна: если равновесие в системе нарушается в результате изменения температуры, положение равновесия системы смещается таким образом, чтобы противодействовать этому изменению.

Рассмотрим раствор, который находится в равновесии с не полностью растворившимся твердым веществом. Допустим, что процесс растворения протекает эндотермически, т. е. сопровождается поглощением теплоты из окружающей среды. В условиях равновесия справедливо следующее уравнение: растворенное вещество + растворитель + теплота \leftrightarrow раствор.

Если в рассматриваемую систему поступает теплота, то, согласно принципу Ле Шателье - Брауна, равновесие сместится в таком направлении, чтобы уменьшить влияние поступления теплоты. Следовательно, оно сме-

стится в направлении, которое соответствует поглощению теплоты, т. е. вправо. Таким образом, повышение температуры системы, означающее поступление в нее теплоты, приводит к возрастанию растворимости. Если же растворение сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), повышение температуры должно вызывать уменьшение растворимости.

5.7. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим гетерогенное химическое равновесие, возникающее в растворах при частичном растворении труднорастворимых веществ.

Для того чтобы между твердым веществом и его раствором установилось равновесие, раствор должен быть насыщенным и находиться в соприкосновении с не полностью растворившимся веществом. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор магнезита, находящийся в контакте с твердым MgCO_3 . Химическое уравнение этого равновесия имеет вид:



Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита протекают два взаимно противоположных процесса: растворение, т. е. переход ионов из осадка в раствор, и кристаллизация – переход ионов из раствора в осадок.

Выражение для константы равновесия при растворении MgCO_3 имеет вид:

$$K_c = \frac{C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{MgCO}_3)}. \quad (5.3)$$

Так как концентрация твердого вещества есть величина постоянная, можно домножить обе части выражения (5.3) на концентрацию MgCO_3 . Тогда получим:

$$K_c \cdot C(\text{MgCO}_3) = \text{const} = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}). \quad (5.4)$$

Постоянная в полученном выражении (5.4) называется **произведением растворимости** и обозначается ПР:

$$\text{ПР}(\text{MgCO}_3) = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

При диссоциации труднорастворимого вещества не на два, а на большее число ионов, последнее необходимо учитывать. В подобном случае произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, на которые диссоциирует вещество, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

Если произведение концентраций ионов в растворе труднорастворимого вещества достигает величины его произведения растворимости при данной температуре, то раствор становится насыщенным относительно этого электролита. Наоборот, если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, раствор будет ненасыщенным и вещество перейдет в раствор. Понятно, что, если произведение концентраций ионов в растворе по какой-либо причине окажется больше произведения растворимости, раствор станет пересыщенным и из него выделится осадок.

Следовательно, в случае MgCO_3 имеем:

в ненасыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) < \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$,

в насыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$,

в пересыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) > \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$.

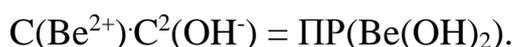
Поскольку произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого вещества величина постоянная, то при увеличении концентрации одного из ионов концентрация другого иона должна уменьшаться за счет выпадения части вещества из раствора в осадок. Образование осадка будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не станет равным произведению растворимости.

Рассмотрим вопрос о влиянии избытка реактива на количество осаждающихся ионов. С этой целью проанализируем ситуацию, когда к раствору CaCl_2 добавляют эквивалентное количество Na_2SO_4 . Часть ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответствующая произведению растворимости $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = \text{ПР}(\text{CaSO}_4)$ останется в растворе. Прибавим к раствору еще небольшое количество Na_2SO_4 . Концентрация SO_4^{2-} над осадком CaSO_4 увеличится, но так как произведение концентрации ионов должно оставаться постоянным, то часть ионов Ca^{2+} , соответствующая избытку SO_4^{2-} , из раствора вновь выпадет в осадок. Чем больше мы прибавим Na_2SO_4 , тем больше станет концентрация SO_4^{2-} в растворе и тем меньше в нем останется неосажденных ионов Ca^{2+} .

Таким образом, дополнительное введение в раствор труднорастворимого вещества ионов, образующихся при его диссоциации, понижает растворимость труднорастворимого вещества, и, следовательно, повышает полноту его осаждения.

Теперь рассмотрим другой важный вопрос: как повысить растворимость труднорастворимых соединений?

Допустим, требуется перевести в раствор осадок $\text{Be}(\text{OH})_2$. Напомним, что раствор, находящийся в соприкосновении с осадком, является насыщенным. В таком растворе:



Прибавим к раствору соляную кислоту. При диссоциации HCl образуются ионы H^+ . Эти ионы, взаимодействуя в растворе с ионами OH^- раство-

рившейся части $\text{Be}(\text{OH})_2$, будут связывать их в недиссоциированные молекулы H_2O . Поэтому произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ станет меньше $\text{PP}(\text{Be}(\text{OH})_2)$, т. е. раствор окажется ненасыщенным относительно $\text{Be}(\text{OH})_2$. Согласно принципу Ле Шателье - Брауна, для восстановления нарушенного равновесия часть осадка $\text{Be}(\text{OH})_2$ перейдет в раствор. При этом произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ вновь станет равным $\text{PP}(\text{Be}(\text{OH})_2)$. Если прибавление кислоты продолжать, то равновесие между осадком и ионами в растворе будет все время нарушаться, и все новые и новые порции осадка будут переходить в раствор. Это будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок не растворится.

Таким образом, **чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию хотя бы одного из ионов, образующихся при диссоциации труднорастворимого вещества.** Этого можно достичь, связывая один из ионов, на которые диссоциирует труднорастворимое вещество, либо в слабодиссоциирующее соединение, либо в еще менее растворимое или в газообразное вещество.

С величиной произведения растворимости связано решение многих практических задач, касающихся образования или растворения осадков. По величине произведения растворимости электролита можно вычислить его растворимость и, наоборот, зная растворимость вещества, можно подсчитать величину его произведения растворимости. Рассмотрим несколько примеров.

Задача 1. Выяснить, образуется ли осадок AgCl , если к 5 мл 0,1 М раствора AgNO_3 прибавить 5 мл 0,1 М раствора HCl ? $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо предварительно подсчитать $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$. Если произведение $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-)$ будет больше, чем $\text{PP}(\text{AgCl})$, осаждение произойдет.

При смешивании исходных растворов происходит удвоение объема, поэтому концентрация каждого иона уменьшается до половины первоначальной величины, т. е. $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$ станут по $0,1/2 = 0,05$ моль/л. Следо-

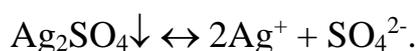
вательно, $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$. $2,5 \cdot 10^{-3} > 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Поскольку произведение концентраций ионов оказалось больше ПР, то раствор пересыщен в отношении растворенной соли, и часть ее выпадает в осадок.

Ответ: Осадок AgCl в указанных условиях образуется.

Задача 2. Растворимость сульфата серебра при комнатной температуре составляет $2,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определить ПР(Ag_2SO_4).

Решение.



$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}).$$

1) Определим молярные концентрации ионов:

$$C(\text{Ag}^+) = 2C(\text{Ag}_2\text{SO}_4), C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{Ag}_2\text{SO}_4).$$

2) Рассчитаем произведение растворимости соли:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = 4 \cdot C^3(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot (2,68 \cdot 10^{-2})^3 = 7,70 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7,70 \cdot 10^{-5}$.

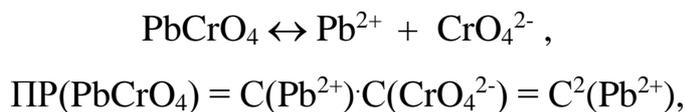
Ввиду того, что абсолютно не растворимых в воде веществ нет, ни один из ионов никогда не может быть осажден из раствора полностью; часть осаждаемых ионов остается в растворе. Поэтому при осаждении того или иного иона надо подбирать такой реактив, который давал бы с осаждаемым ионом осадок с наименьшим произведением растворимости.

Задача 3. Какой ион, CrO_4^{2-} или SO_4^{2-} , полнее осаждает ионы Pb^{2+} из раствора? $\text{ПР}(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$, $\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Решение.

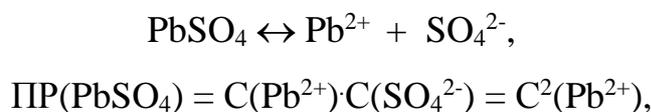
$\text{ПР}(\text{PbCrO}_4) < \text{ПР}(\text{PbSO}_4)$, следовательно, ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} . Подтвердим это соответствующими расчетами.

1) Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbCrO_4 :



$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{ПР}(\text{PbCrO}_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2) Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbSO_4 :



$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{ПР}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3) Таким образом, концентрация ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе PbCrO_4 в $1,26 \cdot 10^{-4} / 1,34 \cdot 10^{-7} = 940$ раз меньше, чем в насыщенном растворе PbSO_4 .

Ответ: ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} .

5.8. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определить растворимость Ag_2S в г/л, если $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-49}$.
2. Растворимость BaCO_3 в воде составляет $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить $\text{ПР}(\text{BaCO}_3)$.
3. Концентрация Fe^{2+} в насыщенном растворе FeS равна $6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислить $\text{ПР}(\text{FeS})$.
4. Определить $\text{ПР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, если растворимость данной соли равна

$2,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.

5. $PP(MgC_2O_4) = 8,1 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию ионов Mg^{2+} (г/л) в насыщенном растворе соли.

6. Растворимость Ag_2SO_4 равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ М. Найти $PP(Ag_2SO_4)$.

7. Определить концентрацию ионов Ba^{2+} (г/л) в насыщенном растворе $Ba(BrO_3)_2$. $PP(Ba(BrO_3)_2) = 3,2 \cdot 10^{-5}$.

8. $PP(SrC_2O_4) = 6,25 \cdot 10^{-8}$. Найти растворимость соли в г/л.

9. Концентрация ионов F^- в насыщенном растворе CaF_2 равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти $PP(CaF_2)$.

10. $PP(CaCO_3) = 4,9 \cdot 10^{-9}$. Найти растворимость $CaCO_3$ в г/л.

11. К 20 мл 0,02 н. раствора $BaCl_2$ прибавили 20 мл 0,001 М раствора $Na_2C_2O_4$. Выпадет ли осадок, если $PP(BaC_2O_4) = 4,1 \cdot 10^{-6}$?

12. Выпадет ли осадок, если к 20 мл 0,01 н. раствора $AgNO_3$ прибавить 20 мл 0,01 М раствора $NaCl$? $PP(AgCl) = 1,7 \cdot 10^{-10}$.

13. Выпадет ли осадок при смешивании равных объёмов 0,01 н. растворов $AgNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$? $PP(Ag_2Cr_2O_7) = 2,0 \cdot 10^{-7}$.

14. $PP(Tl_2CrO_4) = 1,0 \cdot 10^{-12}$. Образуется ли осадок, если к 0,001 н. раствору $TlNO_3$ прилить равный объём 0,04 н. раствора K_2CrO_4 ?

15. Выпадет ли осадок $TlCl$, если к 15 мл 0,01 М раствора $TlNO_3$ прибавить 15 мл 0,01 н. раствора KCl ? $PP(TlCl) = 1,9 \cdot 10^{-4}$.

Глава 6

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

6.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Растворы (расплавы) веществ, проводящие электрический ток, называют **электролитами**. Важно, что законам Вант - Гоффа и Рауля подчиняются только растворы неэлектролитов (водные растворы таких органических соединений как сахар, спирты, глицерин, мочевины). Растворы электролитов в равных молярных концентрациях с растворами неэлектролитов показывают большее осмотическое давление, большее понижение давления пара и температуры замерзания, большее повышение температуры кипения.

Подобное поведение электролитов объяснил шведский физико-химик **Аррениус**. Он предложил теорию электролитической диссоциации, согласно которой молекулы растворенных веществ в водных растворах электролитов в большей или меньшей степени диссоциируют (распадаются) на самостоятельные заряженные частицы - ионы. Каждый электролит образует при диссоциации два рода ионов: положительно заряженные - **катионы** и отрицательно заряженные - **анионы**. Заряд иона соответствует его валентности. Во всех случаях диссоциации электролита сумма зарядов катионов равна сумме зарядов анионов. Поэтому раствор в целом электронейтрален. Электролитическая диссоциация - обратимый процесс. Следовательно, в растворе электролита, наряду с ионами, имеются и нераспавшиеся молекулы.

Из изложенного следует, что диссоциация электролита увеличивает общее число частиц в растворе в сравнении с неэлектролитом. Поэтому, если учитывать как самостоятельные частицы не только молекулы, но и ионы, то становится понятным, почему повышение осмотического давления, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора электролита оказываются значительно больше, чем у раствора неэлектролита

с такой же молярной концентрацией.

Согласно современным представлениям, электролитическая диссоциация происходит в результате взаимодействия ионов или полярных молекул вещества с полярными молекулами растворителя (рис. 6.1). При этом образуются сольваты (в водных растворах - гидраты) ионов (рис. 6.2). Соответствующий процесс сопровождается выделением энергии. Образование сольватов (гидратов) является основной причиной диссоциации электролитов на ионы.

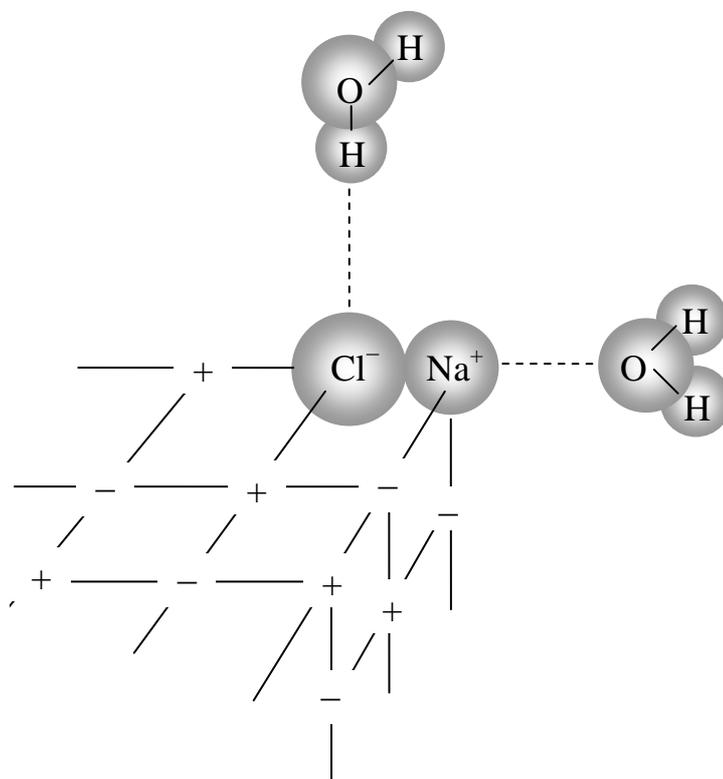


Рис. 6.1. Взаимодействие ионов NaCl с полярными молекулами H₂O

Природа превращений растворенного вещества в растворе самым тесным образом зависит от химических свойств этого вещества и растворителя. Растворитель, принимая непосредственное участие в химических превращениях растворенного вещества, оказывает влияние на механизм и глубину превращения последнего. Так, для того, чтобы разорвать связь между

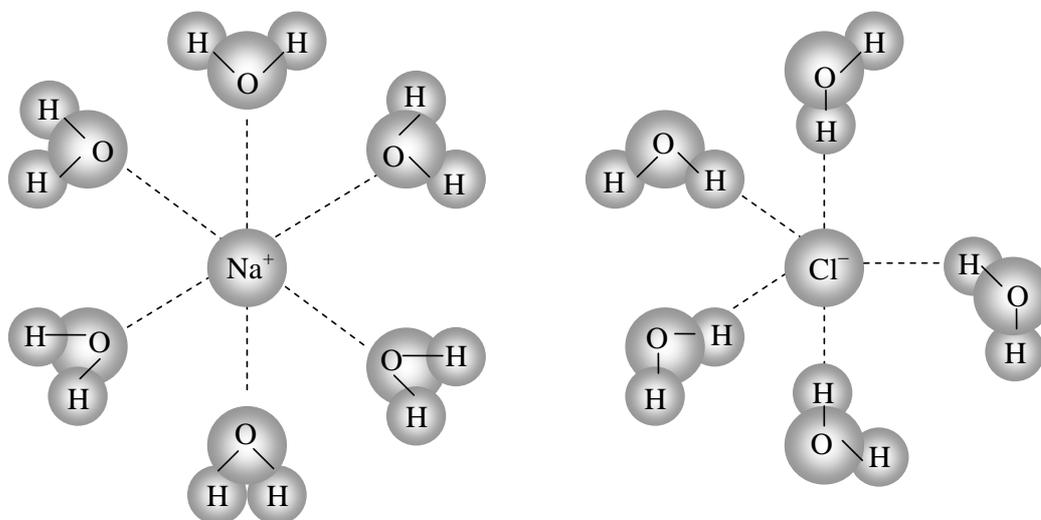


Рис. 6.2. Гидратированные ионы в растворе NaCl

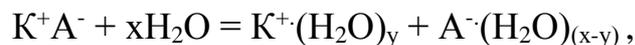
катионами и анионами в 1 моле, например, NaCl, надо затратить 800 кДж. Откуда же берутся эти 800 кДж при растворении NaCl в воде?

Теплота гидратации иона Na^+ равна приблизительно 425 кДж/ моль, а иона Cl^- - приблизительно 350 кДж/моль. В сумме это составляет 775 кДж/моль - немногим меньше энергии кристаллической решетки NaCl (800 кДж/моль). Поэтому при растворении хлористого натрия в воде происходит охлаждение на 5 - 6 градусов по сравнению с ее исходной температурой.

Есть вещества, образование водных растворов которых наоборот, сопровождается выделением тепла. Например, растворение хлористого водорода в воде сопровождается довольно сильным разогреванием образующегося раствора. Действительно, энергия связи водорода и хлора в молекуле HCl равна 1360 кДж/моль. Теплота гидратации протона равна 1100 кДж/моль, что в сумме с теплотой гидратации иона Cl^- дает общую теплоту гидратации HCl 1450 кДж/моль, а это заметно больше энергии связи H - Cl. Вот почему при образовании раствора соляной кислоты и происходит заметное разогревание.

Для процесса растворения в воде соединений с ионной связью, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, в общем виде можно за-

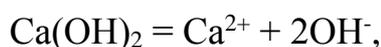
писать:



где $K^+(H_2O)_y$ и $A^-(H_2O)_{(x-y)}$ - гидратированные катионы и анионы.

Распаду на ионы подвергаются также и вещества, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью. В этом случае под действием полярных молекул воды происходит гетеролитический разрыв ковалентной связи: электронная пара, осуществляющая связь, целиком остается у одного из атомов. Таким образом полярная связь превращается в ионную, и молекула диссоциирует на гидратированные ионы.

На практике уравнения электролитической диссоциации обычно записывают без гидратирующих молекул воды, например:



6.2. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Согласно теории электролитической диссоциации, в растворах распадается на ионы только часть молекул электролита. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул называется **степенью электролитической диссоциации α** . Например, если в 1 л раствора содержится 0,05 моль азотистой кислоты и из них 0,001 моль диссоциирует на ионы, то степень диссоциации при этом составит: $\alpha = 0,001/0,05 = 0,02$ или 2 %.

Степень электролитической диссоциации электролита может быть

определена различными методами: по электропроводности раствора, по понижению температуры замерзания раствора и т. д. При одинаковых условиях (одни и те же растворитель, концентрация раствора, температура, присутствие или отсутствие электролита с одноименным ионом) разные электролиты имеют различную степень диссоциации, зависящую от природы самого электролита.

По способности к диссоциации все электролиты делят на слабые и сильные. **Слабые электролиты** в растворах содержатся как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. **Сильные электролиты** в растворе диссоциируют практически полностью. Принимают, что для слабых электролитов $\alpha < 2\%$, для сильных электролитов $\alpha > 30\%$.

С разбавлением раствора степень электролитической диссоциации слабого электролита увеличивается и, наоборот, при повышении концентрации - уменьшается. Степень диссоциации электролита зависит от температуры: с повышением температуры она увеличивается для электролитов, диссоциация которых сопровождается поглощением теплоты, и уменьшается для электролитов, процесс диссоциации которых сопровождается выделением теплоты.

На степень диссоциации электролита существенное влияние оказывает прибавление к его раствору сильного электролита с одноименным ионом. Например, к водному раствору плавиковой кислоты, в незначительной степени диссоциирующей по уравнению $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, прильем соляную кислоту HCl . Концентрация ионов водорода, являющихся одним из продуктов диссоциации HCl , сильно увеличится. Вследствие этого равновесие обратимого процесса диссоциации плавиковой кислоты сместится в сторону образования недиссоциированных молекул HF , степень ее диссоциации при этом понизится. Подобным же образом будут действовать и растворимые в воде соли плавиковой кислоты. При добавлении последних в растворе значительно возрастает концентрация анионов F^- , что также уменьшает степень диссоци-

ации HF.

Таким образом, **степень электролитической диссоциации слабого электролита значительно понижается при добавлении к его раствору сильного электролита с одноименным ионом.**

Диссоциация молекул слабых электролитов на ионы в растворах протекает как обратимый процесс. Например, диссоциация уксусной кислоты выражается уравнением: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Как и во всяком обратимом процессе, в данном случае устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами кислоты CH_3COOH и ионами H^+ , CH_3COO^- . Выразим в общем виде константу данного химического равновесия, обозначив ее K_d :

$$K_d = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} . \quad (6.1)$$

K_d в выражении (6.1) называется константой электролитической диссоциации.

Величина константы характеризует силу кислот и оснований. Чем она больше, тем сильнее электролит. Например, азотистая кислота ($K_d = 4,5 \cdot 10^{-4}$) сильнее уксусной ($K_d = 1,82 \cdot 10^{-5}$).

6.2.1. Закон разбавления Оствальда

Основываясь на законе действия масс, можно вывести уравнение, связывающее константу диссоциации слабого электролита со степенью его диссоциации.

Так, если молярная концентрация уксусной кислоты равна C , а степень диссоциации составляет величину α , то концентрация каждого из ионов, об-

разующихся при диссоциации, будет равна αC , а концентрация недиссоциированных молекул $\text{CH}_3\text{COOH} - (1 - \alpha)C$. Тогда выражение для константы диссоциации можно записать в следующем виде:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (6.2)$$

Уравнение (6.2) выражает **закон разбавления Оствальда**, справедливый для растворов слабых бинарных электролитов, из одной молекулы которых при диссоциации образуется два иона. Это уравнение связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита. В несильно разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации очень мала, поэтому величину $(1 - \alpha)$ можно принять равной единице. В этом случае предыдущая формула принимает более простой вид:

$$K_d = C\alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}. \quad (6.3)$$

В соответствии с полученным выражением (6.3) закон разбавления Оствальда формулируется так: **степень электролитической диссоциации слабых бинарных электролитов обратно пропорциональна корню квадратному из их концентрации**. Закон разбавления позволяет вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Наоборот, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, несложно рассчитать константу диссоциации.

Константа диссоциации слабого электролита - величина постоянная и практически не зависит от концентрации раствора, а зависит только от температуры. Степень же диссоциации зависит от концентрации. С разбавлением раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается. Константа

электролитической диссоциации дает более общую характеристику электролита, чем степень диссоциации. Сильные электролиты не подчиняются этому закону. Для них K_d с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

6.3. АКТИВНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ

Даже в умеренно концентрированном растворе сильного электролита ионы находятся на таких достаточно близких расстояниях, что электростатическое взаимодействие оказывает заметное влияние на характер их движения. Одноименно заряженные ионы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные - взаимно притягиваются. В результате в растворе вокруг ионов создается определенное распределение ионов – «атмосфера» из частиц с противоположным зарядом. Эта атмосфера замедляет движение ионов в растворе, что ведет к уменьшению электропроводности раствора и создает впечатление неполной диссоциации электролита. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее электростатическое взаимодействие ионов, тем меньше скорость передвижения их в электрическом поле и тем меньше будет электропроводность раствора.

Аналогичным образом межйонные силы влияют и на другие свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов. Повышение концентрации раствора приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т. е. уменьшает степень диссоциации. Поэтому, измеряя электропроводность, определяют лишь кажущуюся степень диссоциации. Так, например, степень диссоциации в 0,1 н. растворе HCl, вычисленная по электропроводности, составляет 84 % от действительной, которая наблюдалась бы в этом растворе при отсутствии взаимодействия ионов друг с другом.

Для учета влияния электростатического взаимодействия ионов на химические и физические свойства растворов сильных электролитов, истинную

концентрацию ионов C заменяют активностью a – условной эффективной концентрацией. **Активность выражает концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния взаимодействия ионов, гидратации и других эффектов.** Между активностью и действительной концентрацией ионов существует зависимость:

$$a = fC,$$

где f – коэффициент активности, учитывающий взаимодействие ионов в растворе электролита.

Коэффициент активности обычно меньше единицы. В очень разбавленных растворах сильных электролитов ($C < 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) коэффициент активности принимают равным единице. В этом случае $a = C$.

Коэффициент активности данного иона в растворе, содержащем несколько различных видов ионов, зависит от концентраций и зарядов всех ионов. Мерой межионного взаимодействия между всеми ионами является **ионная сила раствора**. Ионной силой раствора называется величина μ , численно равная полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots),$$

где z – заряд иона.

Например, для раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль CaCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 , ионная сила равна: $\mu = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$.

По величине ионной силы раствора можно рассчитать коэффициент активности иона: $\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$. Коэффициент активности с увеличением ионной силы раствора уменьшается. В растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов равны между собой.

6.4. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Выше отмечено, если в растворе электролита коэффициент активности $f < 1$, то на движение ионов оказывает влияние их электростатическое взаимодействие. В этом случае во все уравнения на основе закона действующих масс, включая выражение произведения растворимости, вместо концентрации надо подставлять меньшую по величине активность.

Произведем соответствующую замену на примере минерала кальцита, состав которого соответствует химической формуле малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 :



$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = f(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

Преобразуем полученное выражение произведения растворимости кальцита:

$$C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)}{f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (6.4)$$

Числитель дроби в правой части выражения (6.4) является постоянной величиной, зависящей только от температуры. Знаменатель же этого отношения уменьшается с ростом ионной силы раствора. В свою очередь, ионная сила раствора растет при добавлении любого сильного электролита. С уменьшением знаменателя будет расти правая часть анализируемого выражения, и, соответственно, вырастет произведение молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации кальцита в насыщенном растворе. Последнее означает рост растворимости труднорастворимого вещества при введении в его раствор каких-либо сильных электролитов. Явление носит название «**солевой эффект**».

Одним из наиболее важных природных равновесий с участием кальцита является образование твердого CaCO_3 в морской воде. Равновесие между твердым CaCO_3 и ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} , находящимися в океанической воде, имеет важное значение для развития многих морских организмов и формирования отложений на морском дне. Произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при 20°C имеет величину $6,0 \cdot 10^{-7}$, тогда как в пресной воде при этой температуре оно составляет $2,8 \cdot 10^{-9}$. Равновесие растворения CaCO_3 в морской воде смещено в сторону большей растворимости из-за влияния других ионов (солевой эффект), присутствующих в воде. Более чем 100-кратное увеличение растворимости CaCO_3 в морской воде обусловлено межйонным взаимодействием в водной среде с высокой концентрацией ионов.

На глубинах, не превышающих 1 км, океан пересыщен карбонатом кальция CaCO_3 . Это означает, что ионное произведение $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{C}(\text{CO}_3^{2-})$ больше произведения растворимости CaCO_3 . Однако скорость удаления

CaCO_3 в результате осаждения или образования раковин моллюсков и скелетных тканей морских организмов очень невелика. На больших глубинах, где концентрация Ca^{2+} снижается, океаническая вода оказывается ненасыщенной в отношении CaCO_3 . После гибели морских организмов их карбонатные скелеты, образовавшиеся вблизи поверхности, опускаются на большую глубину и растворяются там. На глубинах, превышающих 3 - 4 км, в отложениях морского дна содержится очень мало CaCO_3 .

6.5. ЖЕСТКОСТЬ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

В земной коре распространены минералы, содержащие кальций и магний. Поэтому соответствующие ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} практически всегда присутствуют в природной воде.

Отметим, что минералы отмеченных металлов, как правило, малорастворимы. Однако вода содержит диоксид углерода, поглощенный из атмо-

сферного воздуха. Это служит причиной образования хорошо растворимых кислых солей (преимущественно гидрокарбонатов) кальция и магния: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Природная вода, содержащая растворенные соли, называется жесткой водой, в противоположность мягкой воде, не содержащей этих солей или содержащей их мало.

Количественной мерой содержания в воде солей является жесткость воды (Ж). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

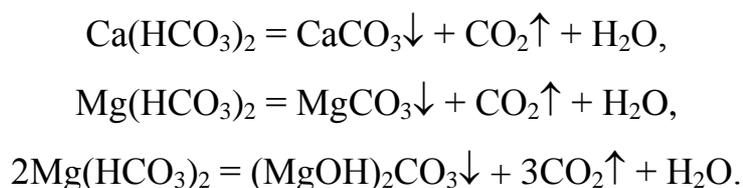
Карбонатная жесткость J_k обусловлена содержанием гидрокарбонатов кальция и магния.

Некарбонатная жесткость J_n связана с содержанием в воде хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния.

Общая жесткость $J_{\text{общ}}$ определяется общим содержанием солей:

$$J_{\text{общ}} = J_k + J_n.$$

При длительном кипячении воды выделяется диоксид углерода и выпадает осадок, включающий ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , вследствие чего жесткость уменьшается:



Карбонатную жесткость полностью устранить кипячением нельзя, т. к. растворимость CaCO_3 составляет 0,01 г/л, а $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ - 0,04 г/л. Поэтому дополнительно употребляют термин «устраняемая или временная жесткость». Временная жесткость определяется количеством гидрокарбонатов, удаляемых из воды при кипячении в течение 1 ч. Оставшаяся после кипячения

воды жесткость называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммарным количеством эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (размерность миллимоль эквивалентов/литр [ммоль экв./л]). Например, один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов Ca^{2+} :

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}^{2+}) &= M(\text{Э}(\text{Ca}^{2+})) \cdot n(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} = M(\text{Ca}^{2+}) \cdot f_{\text{э}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot n(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 40,08 \cdot 1/2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 20,04 \text{ мг} \end{aligned}$$

или 12,16 мг ионов Mg^{2+} :

$$\begin{aligned} m(\text{Mg}^{2+}) &= M(\text{Э}(\text{Mg}^{2+})) \cdot n(\text{Mg}^{2+}) \cdot 10^{-3} = M(\text{Mg}^{2+}) \cdot f_{\text{э}}(\text{Mg}^{2+}) \cdot n(\text{Mg}^{2+}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 24,31 \cdot 1/2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 12,16 \text{ мг.} \end{aligned}$$

Вода с жесткостью менее 4 ммоль экв./л характеризуется как мягкая, от 4 ммоль экв./л до 8 ммоль экв./л - средней жесткости, от 8 ммоль экв./л до 12 ммоль экв./л - жесткая и выше 12 ммоль экв./л - очень жесткая.

6.6. УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ

Часто воду приходится подвергать дополнительной обработке, чтобы снизить в ней концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , вызывающих жесткость воды. Обычно это необходимо для воды из подземных источников, где она достаточно долго соприкасается с известняком CaCO_3 , доломитом $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и другими минералами.

При нагревании воды, содержащей Ca^{2+} и HCO_3^- - ионы, из нее выделяется часть диоксида углерода. В результате этого происходит образование нерастворимого карбоната кальция и в водонагревательных устройствах накапливаются его отложения (накипь). Твердый CaCO_3 покрывает поверх-

ность водонагревательных систем, что снижает их теплопроводность. Особенно много накипи откладывается на стенках бойлеров, где вода нагревается под давлением в трубках, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Также ионы Ca^{2+} реагируют с мылами, образуя нерастворимые вещества. Хотя при их взаимодействии с синтетическими моющими средствами не образуется нерастворимых осадков, указанные ионы неблагоприятно влияют на эффективность действия синтетических моющих средств.

Для умягчения воды применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем - введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в нерастворимые карбонаты, в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости используют специальные ионнообменные материалы - неорганические и органические вещества, способные к обмену ионов и называемые ионитами. Эти вещества делят на катиониты и аниониты, предназначенные для обмена катионов и анионов. Иониты не растворимы в воде. Их пространственная структура представляет собой трехмерный каркас, содержащий потенциалопределяющие ионы. С ними электростатическими силами связаны противоионы, способные к обмену на другие ионы.

Для обработки воду пропускают через слой катионита. При этом катионы кальция и магния, находящиеся в воде, обмениваются на катионы натрия, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы, и анионит, содержащий гид-

роксид - ионы. В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется обессоливанием.

6.6.1. Задачи для самостоятельного решения

1. Чему равна жесткость 1 % - ного раствора сульфата магния? ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). Ответ: 166,2 ммоль экв./л.
2. При упаривании одного литра воды из подземного источника было получено 13,6 мг гипса (CaSO_4). Чему равна жесткость этой воды? Ответ: 0,2 ммоль экв./л.
3. Чему равна жесткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния? Ответ: 0,46 ммоль экв./л.
4. Сколько граммов MgCl_2 содержится в 5 л раствора, имеющего жесткость 7,14 ммоль экв./л. Какова эквивалентная концентрация (нормальность) этого раствора? Ответ: 1,7 г ; 0,00714 н.
5. Чему равна жесткость природной воды, содержащей Ca^{2+} - 41,65 мг/л; Mg^{2+} - 23,60 мг/л; Na^+ - 2,2 мг/л? Ответ: 4,02 ммоль экв./л.
6. Чему равна жесткость 0,1 н. раствора хлористого кальция? Ответ: 100 ммоль экв./л.
7. Какова постоянная и карбонатная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,112 г/л; Mg^{2+} - 0,0632 г/л; SO_4^{2-} - 0,236 г/л; Cl^- - 0,1653 г/л и ионы HCO_3^- ? Ответ: 9,57 ммольэкв/л; 1,23 ммоль экв./л.
8. Какова общая и карбонатная жесткость воды, если при анализе одного литра данной воды установлено следующее содержание ионов: Ca^{2+} - 0,1111 г; Mg^{2+} - 0,0605 г; SO_4^{2-} - 0,0985 г; Cl^- - 0,1418 г? Ответ: 10,52 ммоль экв./л; 4,48 ммоль экв./л.

Глава 7

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Протекающие в растворах электролитов реакции ионного обмена подчиняются общему правилу, сформулированному ниже:

реакции ионного обмена в растворах электролитов протекают в направлении образования наименее диссоциирующих соединений, труднорастворимых и газообразных веществ, т. е. в направлении образования:

- слабых кислот,
- слабых оснований,
- воды,
- осадков,
- газообразных (летучих) веществ.

*Молекулы этих веществ в
реакциях ионного обмена на
ионы не расписывают*

Рассмотрим соответствующие реакции более подробно с учетом классификации электролитов (таблица 7.1).

7.1. РЕАКЦИЯ СОЛИ С СОЛЬЮ

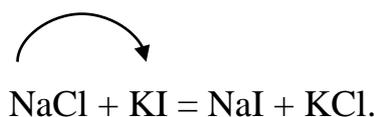
Реакция соли с солью протекает, когда исходные соли растворимы, а одна из вновь образующихся выпадает в осадок. Реакция возможна и в том случае, если одна из исходных солей является труднорастворимой, но при этом вновь образующаяся соль характеризуется еще меньшей растворимостью.

Методика составления уравнений реакций ионного обмена может быть следующей. Например, рассмотрим взаимодействие растворов двух солей – хлорида натрия и бромида калия. Учитывая, что на первом месте в формулах

Классификация электролитов

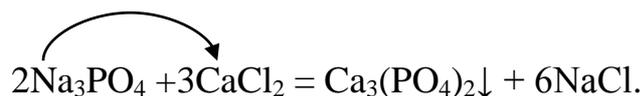
Электролиты			
сильные		слабые	
Кислоты	Основания	Кислоты	Основания
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl, HBr, HI, HClO ₃ , HMnO ₄	LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , HF, HCN, H ₂ CO ₃ , H ₃ AsO ₃ , CH ₃ COOH	Все трудно- растворимые и NH ₄ OH
Все соли		H ₂ O	

химических соединений записываются положительно заряженные частицы, после соответствующего ионного обмена могут быть получены формулы продуктов предполагаемого взаимодействия:

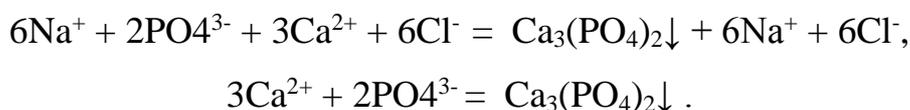


Для того чтобы определить, будет ли в действительности протекать это взаимодействие, по таблице растворимости необходимо проверить, есть ли в правой части уравнения реакции труднорастворимые вещества. Другими словами, необходимо уточнить, выполняется ли основное правило, определяющее возможность протекания реакций ионного обмена. В случае данной реакции обе соли NaI и KCl растворимы. Следовательно, реакция между растворами солей NaCl и KI не протекает, т. к. не ведет к образованию новых веществ: $\text{NaCl} + \text{KI} \neq$.

Возьмем для проведения реакции растворы двух других растворимых солей и запишем химические формулы продуктов предполагаемого взаимодействия:

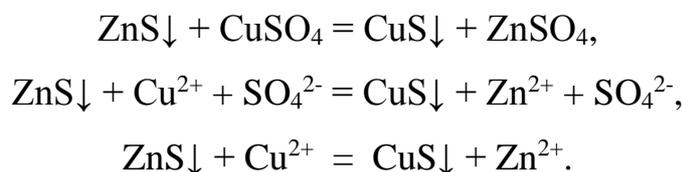


Образующийся фосфат кальция является труднорастворимым соединением, следовательно, данная реакция протекает. После расстановки коэффициентов в молекулярном уравнении реакции, запишем это взаимодействие в виде полного и краткого ионных уравнений:



Краткое ионное уравнение выражает суть реакции образования фосфата кальция. Следует обратить внимание, что химическая формула последнего записана в молекулярном виде. Если вещество труднорастворимо, оно находится в твердой фазе и не переходит в раствор. Соответственно полагают, что ионы труднорастворимого вещества в растворе отсутствуют.

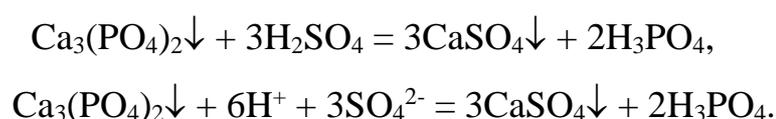
Рассмотрим процесс взаимодействия раствора медного купороса с труднорастворимым ZnS (минерал сфалерит). Соответствующая реакция будет протекать, так как продуктом взаимодействия является еще менее растворимый в воде CuS (минерал ковеллин):



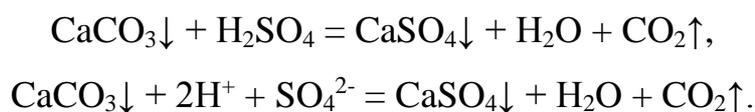
7.2. РЕАКЦИЯ СОЛИ С КИСЛОТОЙ

Реакция соли с кислотой возможна, если сильная кислота вытесняет более слабую, если образуется новая нерастворимая соль.

Так, серная кислота в водном растворе является более сильным электролитом, чем большинство других кислот и поэтому вытесняет их из солей:

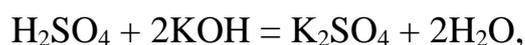


Рассмотрим реакцию раствора серной кислоты с кальцитом CaCO_3 . Серная кислота сильнее угольной, поэтому в результате данного взаимодействия из исходной соли вытесняется слабая угольная кислота. Также в данной реакции выполняется и второе условие сформулированного выше правила – образуется сульфат кальция CaSO_4 , малорастворимое соединение. Угольная кислота H_2CO_3 является не вполне стойкой и распадается на воду и углекислый газ:



7.3. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ СОЛЕЙ

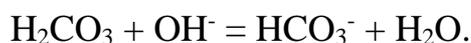
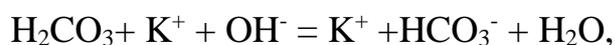
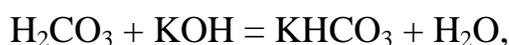
При взаимодействии кислоты и основания образуются соль и вода. Причем тип образующейся соли зависит от количественного соотношения исходных реагентов:



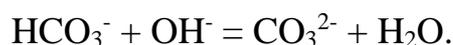
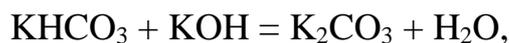


В данной реакции при полной взаимной нейтрализации кислоты и основания образуется средняя соль K_2SO_4 .

При недостаточном количестве основания и, соответственно, неполной нейтрализации кислоты, образуется кислая соль, содержащая ион водорода в кислотном остатке:

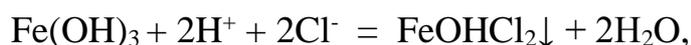
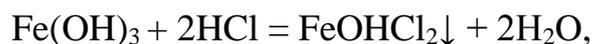


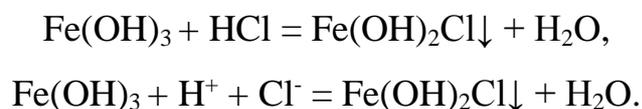
При добавлении к кислой соли какого-либо основания происходит ее нейтрализация и образуется средняя соль:



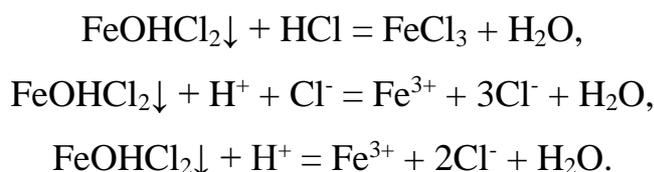
Кислые соли обычно не представлены в справочной таблице растворимости, поэтому при составлении ионных уравнений необходимо помнить, что эти соли, как правило, растворимы.

В таблице растворимости отсутствуют и нерастворимые основные соли. Они содержат в основном остатке одну или более гидроксильных групп и, соответственно, образуются при неполной нейтрализации основания кислотой:



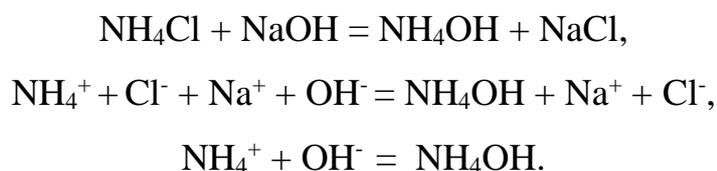
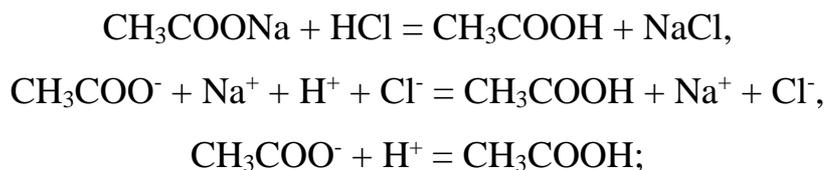


При добавлении кислоты к основной соли происходит образование средней соли:



7.4. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛАБЫХ КИСЛОТ И СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Примерами реакций образования малодиссоциирующих соединений служат реакции образования слабых кислот и слабых оснований:



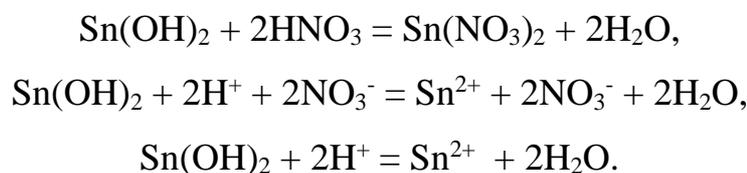
В отмеченных реакциях взаимодействие протекает в направлении образования слабого электролита - либо слабой кислоты, либо слабого основания.

7.5. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АМФОТЕРНЫХ ГИДРОКСИДОВ

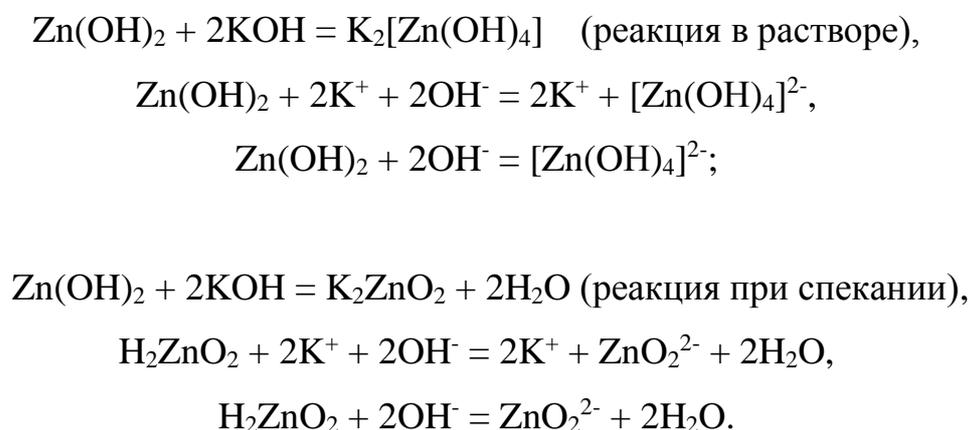
Ряд гидроксидов в реакциях ионного обмена проявляет как основные, так и кислотные свойства. Характер проявляемых свойств зависит от второго реагента, с которым такой гидроксид вступает в реакцию. Подобные гидроксиды называют амфотерными. К амфотерным гидроксидам относят: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и некоторые другие.

Рассмотрим примеры реакций с участием амфотерных гидроксидов.

В реакции с кислотой амфотерный гидроксид проявляет свойства слабого основания:

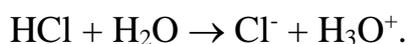


При взаимодействии с основанием амфотерный гидроксид проявляет свойства слабой кислоты. Для удобства составления уравнения соответствующей реакции нейтрализации можно представить формулу амфотерного гидроксида в виде кислоты. Например: $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{ZnO}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{H}_3\text{AlO}_3$. Следует помнить, что соли, образованные этими кислотами и сильными основаниями, как правило, растворимы:



7.6. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ БРЕНСТЕДА - ЛАУРИ

В 1923 г. Бренстед и Лаури независимо друг от друга предложили рассматривать кислоты как вещества, способные отдавать протон, а основания как вещества, способные его присоединять. Следовательно, поведение кислот и оснований можно описывать с учетом способности этих веществ к переносу протонов. Например, при растворении в воде HCl действует как кислота, отдавая протон растворителю. В то же время растворитель (H₂O) действует как основание, присоединяя протон:



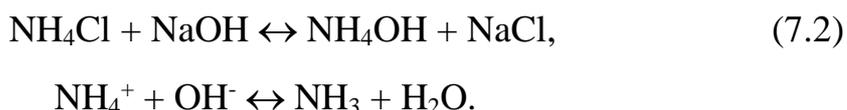
Термин «основание» применяют к веществам, образующим в водном растворе избыток ионов OH⁻. Отметим, что ион OH⁻ представляет собой акцептор протонов; он легко реагирует с гидратированным протоном, образуя воду: H₃O⁺ + OH⁻ ↔ 2H₂O.

Аналогично водные растворы аммиака обладают основными свойствами, потому что NH₃ реагирует с H₂O, образуя NH₄⁺ и OH⁻:



В этой реакции H₂O отдает протон молекуле аммиака; следовательно, H₂O играет роль кислоты, а NH₃ - основания.

Реакции, приведенные выше в качестве примера реакций с переносом протона, являются обратимыми. Так, при смешении NH₄Cl и NaOH образуются H₂O и NH₃:



Ионное уравнение (7.2) представляет собой процесс, обратный реакции между NH_3 и H_2O (7.1). В реакции (7.2) ион NH_4^+ играет роль донора протона, а ион OH^- - роль акцептора протона. Таким образом, если реакция протекает в одном направлении, H_2O играет роль кислоты, а NH_3 - роль основания. В обратной же реакции NH_4^+ играет роль кислоты, а OH^- - роль основания.

Рассмотренный пример показывает, что каждая кислота связана с сопряженным основанием, которое образуется из этой кислоты в результате отщепления от нее протона. Например, сопряженным основанием для NH_4^+ является NH_3 , а сопряженным основанием для H_2O является OH^- . Точно так же каждое основание имеет сопряженную кислоту, которая образуется из этого основания в результате присоединения к нему протона. Например, H_2O является сопряженной кислотой основания OH^- . **Кислота и основание, которые, подобно H_2O и OH^- , отличаются только наличием или отсутствием протона, называются сопряженной кислотно - основной парой.**

Чем легче какая - либо кислота отдает протон, тем труднее сопряженное ей основание присоединяет к себе протон. Другими словами, чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, а чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное ей основание. Например, HCl является хорошим донором протона, потому что сопряженное этой кислоте основание Cl^- притягивает протоны слабее, чем вода. Вследствие этого протон переносится к H_2O с образованием H_3O^+ .

На рис. 7.1 приведен ряд распространенных кислот и сопряженных им оснований. Ион H_3O^+ является самым сильным донором протона, который может существовать в равновесии с водным раствором. Поэтому кислоты, расположенные на рис. 7.1 выше H_3O^+ , полностью отдают протоны воде с образованием H_3O^+ . Точно так же, OH^- представляет собой самое сильное основание, которое может находиться в равновесии с водным раствором. Всякий более сильный акцептор протона должен полностью реагировать с водой, отнимая у нее протоны и переводя ее молекулы в ионы OH^- .

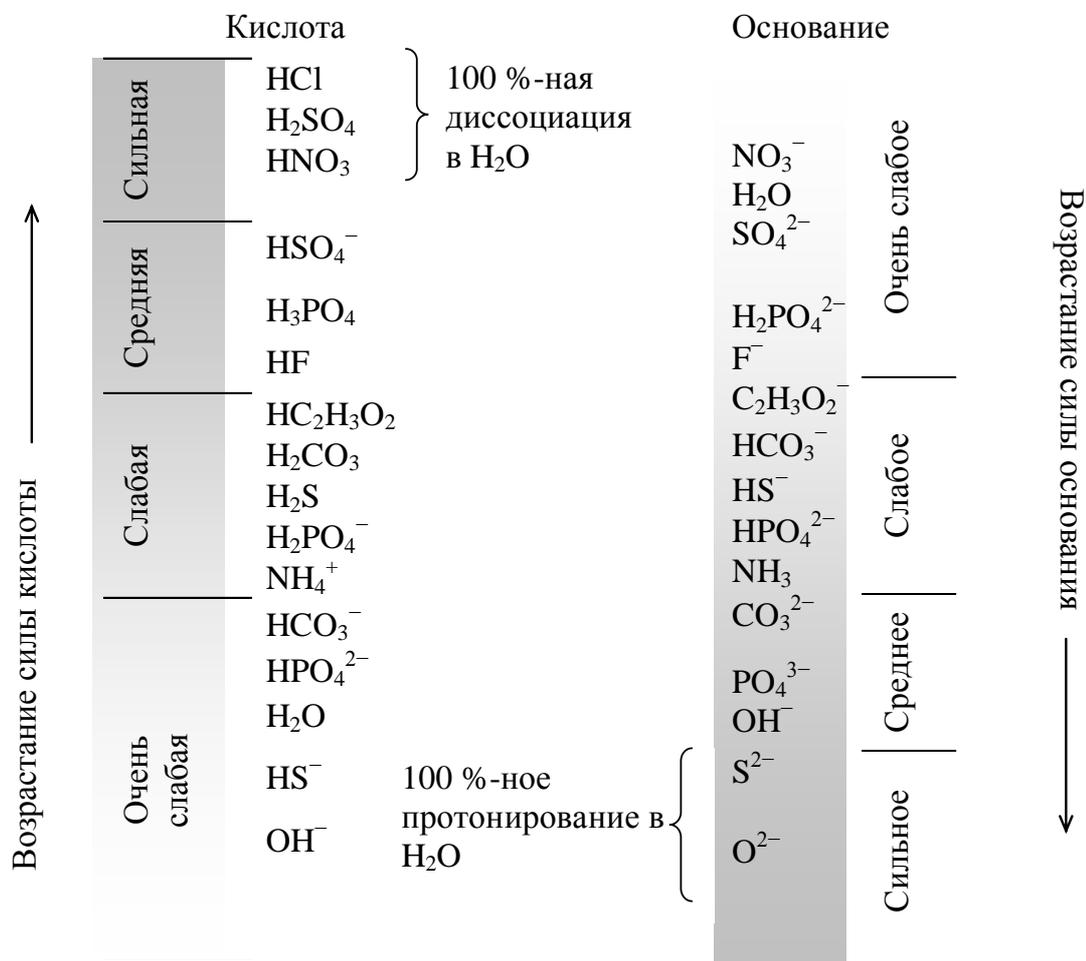


Рис. 7.1. Относительная сила сопряженных пар кислота – основание.

Сильным кислотам соответствуют слабые сопряженные основания, а слабым кислотам – сильные сопряженные основания

7.7. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Вода - наиболее распространенный растворитель различных веществ. Поэтому физико-химические свойства воды имеют большое значение во многих областях экспериментальной и прикладной химии. Так, например, от содержания ионов H⁺ в воде сильно зависят растворимость различных ми-

нералов, разложение химических загрязнителей в сточных водах, скорость коррозии металлических материалов, а также пригодность воды для использования в технологических процессах. Обычно вода, не содержащая растворенных веществ, рассматривается как очень слабый электролит. Тем не менее, ее молекулы, хотя и в очень малой степени, диссоциируют, проявляя способность к самоионизации: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

В этом процессе одна молекула воды действует как донор протона, т. е. как соединение, отдающее протон, а другая – как акцептор, т. е. как соединение, присоединяющее протон. Обычно вместо ионов гидроксония H_3O^+ говорят об ионах водорода, и состояние динамического равновесия электролитической диссоциации воды упрощенно выражают уравнением:



Применив закон действия масс к диссоциации воды, можно записать общий вид соответствующей константы диссоциации:

$$K = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{H}_2\text{O})}.$$

Концентрация ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- в воде крайне ничтожна. Установлено, что при комнатной температуре на ионы распадается только $1 \cdot 10^{-7}$ моль H_2O . Так как из одной молекулы воды получается один ион H^+ и один ион OH^- , то концентрация водородных, а следовательно, и гидроксильных ионов в чистой воде равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Число молей в 1 л воды $1000 : 18 = 55,5$, где 1000 г – масса 1 л H_2O ; 18 г/моль – молярная масса H_2O . Тогда концентрация недиссоциированных молекул воды составит $(55,5 - 1 \cdot 10^{-7})$ моль/л. $1 \cdot 10^{-7}$ весьма малая величина по сравнению с 55,5. Поэтому концентрация недиссоциированных молекул воды может быть принята равной

55,5 моль/л. Тогда:

$$C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = K \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{H}_2\text{O}} .$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется ионным произведением воды. Для фиксированной температуры она строго постоянна и при 22 °С $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Поскольку величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ постоянна, то $C(\text{H}^+)$ и $C(\text{OH}^-)$ в водных растворах обратно пропорциональны друг другу. Любое повышение концентрации одного из этих ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации другого, и наоборот.

Хотя концентрации ионов водорода или гидроксильных групп могут быть очень малыми, в водных растворах они не бывают равными нулю, так как произведение их всегда постоянно и не равно нулю. Следовательно, в водных растворах кислот присутствуют не только ионы H^+ , но и ионы OH^- , а в щелочной среде вместе с ионами OH^- содержатся и ионы H^+ .

Ионное произведение воды позволяет по заданной концентрации H^+ найти концентрацию OH^- , и наоборот.

Пример. Определить концентрацию водородных ионов в 0,01 М растворе КОН.

Решение. КОН – сильный электролит. При полной диссоциации из каждой молекулы КОН образуется один ион OH^- . В 1 л раствора из 0,01 моль КОН образуется 0,01 моль ионов OH^- . Следовательно:

$$C(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C(\text{OH}^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л} .$$

На практике принято реакцию водных растворов характеризовать концентрацией ионов водорода. Раствор имеет нейтральную реакцию, если в нем $C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если $C(\text{H}^+) > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, раствор имеет

кислую реакцию. Кислотность раствора тем выше, чем больше концентрация ионов водорода. Раствор, в котором $C(H^+) < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, имеет щелочную реакцию.

Концентрацию ионов H^+ в водных растворах удобно выражать при помощи **водородного показателя рН**, который определяется как отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $pH = - \lg C(H^+)$.

Соответственно отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов называется гидроксильным показателем и обозначается рОН: $pOH = - \lg C(OH^-)$.

Из уравнения $C(H^+) \cdot C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}$ следует, что $pH + pOH = 14$.

В нейтральном растворе рН = 7; в кислом рН < 7; в щелочном рН > 7. Причем выделяют сильно- и слабокислую среду, а также сильно- и слабощелочную:

$$pH = \overbrace{1, 2, 3}^{\text{сильнокислая}}, \underbrace{4, 5, 6}_{\text{слабокислая}}, \overbrace{7}^{\text{нейтральная}}, \underbrace{8, 9, 10}_{\text{слабощелочная}}, \overbrace{11, 12, 13, 14}^{\text{сильнощелочная}}.$$

Для количественного определения рН существуют различные способы. Например, с этой целью используются специальные приборы, называемые рН – метрами. Однако простейшим способом оценки рН является использование кислотно - основных индикаторов. Индикатор представляет собой вещество органического происхождения, способное менять окраску в зависимости от рН среды. Если известно значение рН, при котором индикатор переходит из одной окрашенной формы в другую, то по наблюдаемой окраске раствора можно судить о том, выше или ниже его рН, чем рН перехода окраски данного индикатора.

Например, лакмус, один из наиболее распространенных индикаторов, изменяет окраску при рН, близком к 7. Однако изменение окраски лакмуса

происходит не очень резко. Красный цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 5 или ниже, а синий цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 8,2 или выше.

Существуют другие индикаторы, изменяющие окраску при значениях рН между 1 и 14. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 7.2. Из этой таблицы следует, что, например, метиловый оранжевый изменяет

Таблица 7.2

Цвет распространенных кислотно-основных индикаторов в различной среде

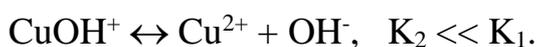
Индикатор	Цвет индикатора в зависимости от рН среды
Лакмус	рН<5,0 (красный) [фиолетовый] рН>8,0 (синий)
Фенолфталеин	рН<8,0 (бесцветный) [бледно-малиновый] рН>9,8 (малиновый)
Метиловый оранжевый	рН<3,1 (красный) [оранжевый] рН>4,4 (желтый)

окраску в интервале рН от 3,1 до 4,4. При рН ниже 3,1 он имеет красную окраску. В растворах с рН в интервале от 3,1 до 4,4 метиловый оранжевый постепенно переходит в свою основную форму, имеющую желтую окраску. Когда рН достигает 4,4, переход в основную форму полностью завершается и раствор приобретает желтую окраску. Для приблизительной оценки рН растворов часто пользуются полосками бумаги, пропитанными различными индикаторами, к которым прилагается цветная шкала сравнения.

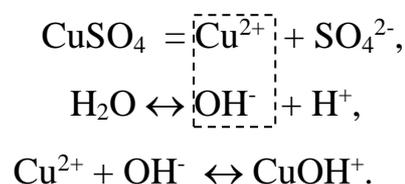
7.8. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Природная вода, морская и пресная, как правило не является нейтральной средой и характеризуется значением рН, отличным от 7. Дело в том, что во многих случаях вода может выступать в отношении различных веществ и минералов не только как растворитель, но и как активный реагент, вызывающий химическое взаимодействие обменного характера. Такое взаимодействие имеет место, если ионы, образующиеся при диссоциации растворенного в воде вещества, являются остатками слабых электролитов.

Поясним механизм соответствующего явления, рассмотрев процесс ступенчатой диссоциации какого-либо слабого электролита, например, $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Первое из двух записанных равновесий характеризуется константой равновесия K_1 . Величина этой константы намного меньше единицы, так как речь идет о слабом электролите. Следовательно, концентрация образующихся ионов CuOH^+ и OH^- очень мала. Еще меньше ионов образуется за счет второй ступени диссоциации слабого электролита, так как $K_2 \ll K_1$ (отщепление иона OH^- от положительно заряженного иона CuOH^+ требует больших энергетических затрат, чем отщепление от нейтральной молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Поэтому, если в воде растворить сильный электролит, образующий при диссоциации ионы Cu^{2+} , в соответствии с принципом Ле Шателье произойдет смещение анализируемых равновесий в левую сторону. При этом связывание ионов OH^- вызовет и смещение равновесия диссоциации воды, что приведет к накоплению ионов H^+ и изменению характера среды в растворе:



Процессы, рассмотренные выше, объединяют под названием «гидролиз». В общем случае гидролизом называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами H^+ или OH^- молекул воды, ведущее к образованию малодиссоциирующих соединений и изменению рН раствора.

Явление гидролиза, вызывающее изменение характера среды, распространено в природе (табл. 7.3).

Необходимо помнить, что гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат хотя бы один ион – остаток слабого электролита. Только в этом случае при растворении в воде возможно образование малодиссоциированных ионов (молекул) кислоты или основания, или того и другого вместе. Рассмотрим различные случаи гидролиза.

7.8.1. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

После растворения и диссоциации соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например, медного купороса CuSO_4 , в водном растворе устанавливается равновесие с участием ионов Cu^{2+} (остаток слабого электролита $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и молекул H_2O :



или в молекулярной форме:



Таблица 7.3

Гидролиз в природных водных системах

Водная система	Среднее значение pH
Рудничные воды колчеданных месторождений	1 - 2
Воды кратерных озер	1 - 3
Воды торфяных болот	4
Воды, насыщенные CO ₂	5
Грунтовые воды (питьевые)	6,5 – 8,0
Морская вода	8,2 – 8,5
Содовые озера	10,0
Насыщенный раствор известняка, мела (CaCO ₃)	10,0

В результате гидролиза ионы OH⁻ частично связываются, а ионы H⁺ накапливаются. Поэтому в растворе становится больше ионов водорода, чем гидроксильных групп. Среда приобретает кислый характер: pH < 7.

Отметим последовательность действий при анализе процесса гидролиза той или иной соли.

Сначала следует определить, содержит ли соль ион – остаток слабого электролита. Например, при растворении NaCl образуются ионы Na⁺ и Cl⁻, соответствующие сильным электролитам – основанию NaOH и кислоте HCl. Подобные соли гидролизу не подвергаются: NaCl + H₂O ≠.

В том случае, если соль содержит ион – остаток слабого электролита, гидролиз протекать будет. Причем суть процесса выражают составлением молекулярного и ионного уравнений гидролиза. Удобнее, сделав заготовку

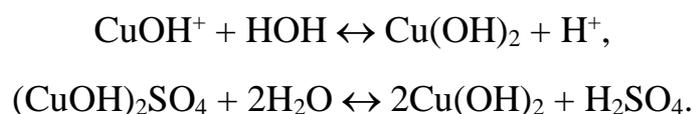
молекулярного уравнения, начать с ионной формы взаимодействия. При этом можно воспользоваться соответствующими правилами.

Для составления ионного уравнения гидролиза по катиону необходимо (смотри уравнение 7.3):

1. Выписать катион слабого основания.
2. Прибавить одну молекулу воды.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулу соединения, образованного катионом слабого основания и группой OH^- из воды.
5. Прибавить оставшийся от воды ион H^+ .

Комментарии к данному правилу.

При составлении ионного уравнения гидролиза к одному катиону слабого основания прибавляем только одну молекулу воды. Это связано с тем, что при обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени: один ион – остаток слабого электролита взаимодействует с одной молекулой воды. При повышении температуры или сильном разведении раствора возможны следующие ступени гидролиза до образования нейтральных молекул слабого электролита:



В уравнениях гидролиза ставится знак равновесия, так как гидролиз солей обратим. Например, если в результате гидролиза накапливаются ионы H^+ , добавление к раствору соли какой-либо сильной кислоты вызовет смещение равновесия в сторону исходных негидролизированных ионов соли.

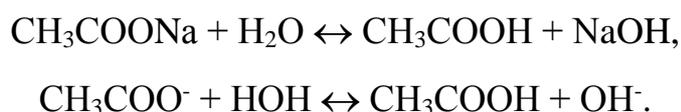
Для составления молекулярного уравнения гидролиза необходимо (смотри уравнение 7.4):

1. Выписать формулу соли.

2. Прибавить воду.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулы веществ, образованных катионами в правой части ионного уравнения и анионом исходной соли.
5. В случае необходимости – уравнять.

7.8.2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой

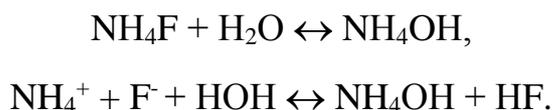
Примером соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, является ацетат натрия CH_3COONa . При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Ацетат – ион является остатком слабой уксусной кислоты, следовательно, исходная соль будет подвергаться гидролизу. Для составления молекулярного и ионного уравнений гидролиза можно воспользоваться правилами, подобными тем, что были рассмотрены выше для гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:



Ионы CH_3COO^- , взаимодействуя с ионами H^+ воды, образуют молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты. Ионы же Na^+ не связываются ионами OH^- , так как NaOH – сильный электролит. Уменьшение в растворе числа ионов H^+ нарушает равновесие между молекулами воды и ее ионами, вызывая диссоциацию дополнительного количества молекул воды. Вновь образующиеся ионы H^+ в свою очередь связываются ионами CH_3COO^- в молекулы CH_3COOH , а свободные ионы OH^- накапливаются в растворе. Избыток ионов гидроксила создает щелочную среду: $\text{pH} > 7$.

7.8.3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

Примером соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, служит фторид аммония NH_4F , гидролизующийся следующим образом:

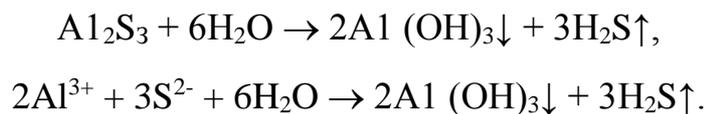


При гидролизе фторида аммония одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , т. е. образуются два слабых электролита - слабая кислота и слабое основание. Характер среды в подобных случаях зависит от относительной силы образующихся кислоты и основания. При численном равенстве констант диссоциации основания и кислоты, среда будет нейтральной. Если константа диссоциации кислоты превышает константу диссоциации основания, то раствор соли будет слабокислым и, наоборот, раствор будет иметь слабощелочную реакцию, если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты.

7.8.4. Полный гидролиз

Возможен случай протекания гидролиза по всем возможным ступеням до полного разложения соли. Это происходит при гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, когда получающиеся кислота и основание очень слабые, к тому же летучие или труднорастворимые. Такие соли отмечены прочерком в таблице растворимости. Они могут быть получены только сухим путем. При контакте с водой эти соли необратимо разлагаются, т. к. протекает полный гидролиз. В результате полного гидролиза образуются осадок слабого основания и молекулы слабой кислоты. Например,

взаимодействие Al_2S_3 (в таблице растворимости данная соль отмечена прочерком) с водой протекает следующим образом:



7.8.5. Количественные аспекты гидролиза

Для количественной характеристики процесса гидролиза используют две величины – **степень гидролиза** и константу гидролиза.

Отношение концентрации гидролизованной части молекул к общей концентрации соли в растворе называют степенью гидролиза:

$$h = C(\text{гидр.}) / C(\text{общ.}),$$

где h – степень гидролиза; $C(\text{гидр.})$ – концентрация гидролизованных молекул соли; $C(\text{общ.})$ – общая концентрация соли в растворе.

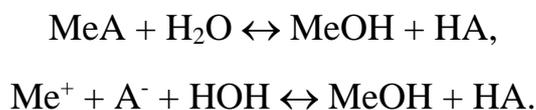
Степень гидролиза соли зависит от нескольких факторов:

1) от константы диссоциации кислоты или основания, образующихся в процессе гидролиза. Чем меньше константа диссоциации, тем больше степень гидролиза;

2) от температуры. При нагревании раствора гидролиз усиливается, так как увеличивается степень диссоциации воды;

3) для солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, а также сильными основаниями и слабыми кислотами, степень гидролиза также возрастает при разбавлении раствора.

Запишем в общем виде уравнение реакции гидролиза соли MeA , образованной слабым основанием $MeOH$ и слабой кислотой HA :



Константа равновесия для гидролиза рассматриваемой соли имеет вид:

$$K = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-) \cdot C(\text{H}_2\text{O})}. \quad (7.5)$$

Для разбавленного раствора можно принять, что молярная концентрация воды в результате реакции гидролиза практически не меняется и имеет почти то же значение, что и для чистой воды, а именно 55,5 моль/л. Объединяя в уравнении (7.5) две постоянные величины K и $C(\text{H}_2\text{O})$ в одну – константу гидролиза $K_{\text{гидр.}}$, получим:

$$K_{\text{гидр.}} = K \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-)}. \quad (7.6)$$

Константа гидролиза зависит от температуры и природы растворенной соли, но в области больших разбавлений практически не зависит от концентрации. Константа гидролиза показывает, насколько велика концентрация молекул слабого основания и молекул слабой кислоты в сравнении с концентрацией соответствующих катионов и анионов после установления равновесия гидролиза.

Умножим в равенстве (7.6) числитель и знаменатель дроби на величину $C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)$:

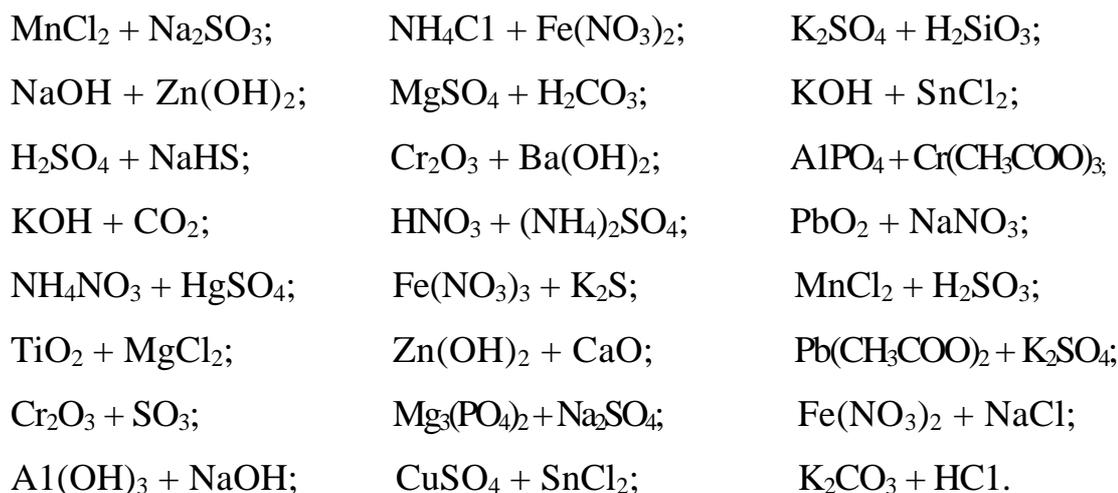
$$K_{\text{гидр.}} = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA}) \cdot C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-) \cdot C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{MeOH}} \cdot K_{\text{HA}}}.$$

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной катионом

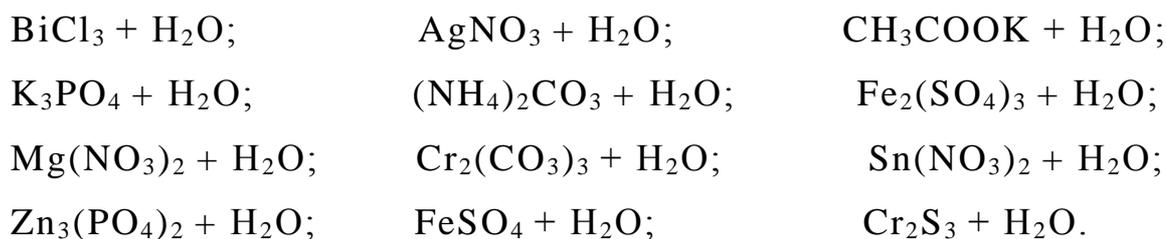
слабого основания и анионом слабой кислоты, равна ионному произведению воды, деленному на произведение констант диссоциации кислоты и основания. Чем слабее основание или кислота, катион и анион которых входят в состав соли, тем в большей степени соль будет подвергаться гидролизу, тем больше будет значение соответствующей константы гидролиза.

7.9. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислить pH 0,005 н. раствора гидроксида калия.
2. Определить pH 0,01 н. раствора уксусной кислоты. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,75 \cdot 10^{-5}$.
3. Чему равна концентрация ионов водорода в 0,1 н. растворе NaOH ?
4. Составить молекулярные и ионные уравнения возможных реакций:



5. Составить молекулярные и ионные уравнения возможных реакций гидролиза:



Глава 8
СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

8.1. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ

Для того чтобы понять закономерности распределения и содержания химических элементов в земной коре, необходимо знать электронную структуру атомов. Расположение электронов в атоме определяет его электронное строение и химические свойства.

Так, в геохимии явления распределения элементов в различных природных объектах связывают с конфигурацией электронных оболочек соответствующих атомов. По В.М. Гольдшмидту «геохимия изучает распределение и содержание химических элементов в минералах, рудах, породах, почвах, водах и атмосфере и циркуляцию элементов в природе на основе свойств атомов и ионов».

Современные представления об электронном строении атомов сформировались на основе классических положений **квантовой механики**. Квантовая (волновая) механика - раздел теоретической физики, изучающий законы движения микрочастиц, характеризующихся размерами 10^{-8} - 10^{-15} м.

Луи де Бройль предположил, что движение любой материальной частицы сопровождается распространением фазовых волн:

$$\lambda = \frac{h}{mV} , \quad (8.1)$$

где λ - длина волны, связанная с движущейся частицей вещества; h - постоянная Планка; m – масса движущейся частицы; V – скорость частицы.

У макроскопических тел волновые свойства не проявляются, так как

длины волн оказываются очень малыми. Однако формула (соотношение) де Бройля (8.1) позволила перенести представления о двойственной, корпускулярно - волновой природе на частицы вещества. Причем корпускулярно - волновой дуализм частиц микромира подтверждается опытами по отражению и прохождению электронов через кристаллы. В этих опытах проявляется дифракционная картина, наличие которой служит признаком волнового процесса. Соответствующий эффект наблюдается, когда длина волны, создаваемой электронами, имеет порядок величины, сопоставимый с межатомным расстоянием в кристалле.

Согласно статистической интерпретации волны де Бройля имеют особый физический смысл «волн вероятности». Интенсивность волны вероятности служит мерой вероятности обнаружения частицы в данном месте пространства. С позиций квантовой механики существование электрона в атоме связывается с вероятностью нахождения электрона в определенном объеме $dV(x,y,z)$ атомного пространства. Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, принято называть **атомной орбиталью**.

Возможность нахождения частицы в фиксированной области трехмерного пространства (x, y, z) в данный момент времени (t) характеризуется волновой функцией $\psi(x,y,z,t)$. Вероятность $W(x,y,z,t)$ обнаружить частицу в объеме $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ в момент времени t определяется квадратом волновой функции:

$$W(x,y,z,t) = |\psi(x,y,z,t)|^2 dV.$$

Основное уравнение квантовой механики, определяющее вид функции ψ для различных случаев движения и взаимодействия микрочастиц, называется уравнением Шредингера. **Уравнение Шредингера** является постулатом и представляет собой дифференциальное уравнение высокого порядка. Для

одного электрона в отсутствие внешнего магнитного поля оно имеет вид:

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + U(x, y, z, t) \psi,$$

где Δ - оператор Лапласа; $U(x, y, z, t)$ - потенциальная энергия электрона; m - масса электрона; $i = \sqrt{-1}$.

Решение уравнения Шредингера получается в виде набора целых чисел. Эти числа определяют наиболее вероятное положение электрона (его «адрес») в атоме. Электрон существует в трехмерном пространстве, поэтому такой набор включает три числа, которые называют квантовыми числами. **Квантовые числа** можно сравнить с почтовым индексом, содержащим в сжатом числовом коде информацию о местоположении интересующего объекта. Причем среди этих чисел есть главные (основные), без которых положение объекта не определяется в принципе, и вспомогательные, позволяющие детализировать его пространственную локализацию.

8.1.1. Квантовые числа

Первое число в решении уравнения Шредингера называют главным квантовым числом (обозначают буквой n). **Главное квантовое число** определяет энергию электрона в атоме, связанную с расстоянием, на которое электрон удален от ядра. Чем больше значение n , тем слабее связан электрон с ядром, тем на большем удалении от ядра атома он находится. Причем энергия электрона принимает не любые, а лишь определенные дискретные (квантующиеся) значения.

Главное квантовое число может принимать целочисленные значения. Реально для электронов в невозбужденных атомах химических элементов оно

изменяется от 1 до 7. Совокупность электронов в атоме, характеризующихся одним и тем же значением главного квантового числа, называют **энергетическим уровнем или электронным слоем** (с соответствующим значением n номером). Энергетические уровни, для которых $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$, также называют, соответственно, K, L, M, N, O, P, Q - уровнями. Если, например, $n = 4$, то говорят, что электрон находится на четвертом (считая от ядра) уровне или на N - уровне.

Второе число в решении уравнения Шредингера - **орбитальное, или побочное, квантовое число l** характеризует различие в энергетическом состоянии электронов в пределах данного уровня. Значение орбитального квантового числа определяет число подуровней, составляющих данный энергетический уровень. Для электронов, находящихся на энергетическом уровне с главным квантовым числом n , орбитальное квантовое число l может принимать значения 0, 1, 2, 3, ... до $(n - 1)$. Поэтому возможное число подуровней в каждом энергетическом уровне равно значению главного квантового числа.

Численные значения l принято заменять буквенными обозначениями. Подуровни, которым отвечают значения побочного квантового числа $l = 0, 1, 2$ и 3 , называются, соответственно, s, p, d и f - подуровнями.

В состав энергетических уровней входят следующие подуровни:

1-й уровень – s - подуровень ($l = 0$);

2-й уровень – s - подуровень ($l = 0$) и p - подуровень ($l = 1$);

3-й уровень – s - подуровень ($l = 0$), p - подуровень ($l = 1$) и d - подуровень ($l = 2$);

4-й уровень – s - подуровень ($l = 0$), p - подуровень ($l = 1$), d - подуровень ($l = 2$) и f - подуровень ($l = 3$).

В атомах известных химических элементов более четырех подуровней электронами не заполняется.

С точки зрения волновых представлений орбитальное квантовое число

характеризует форму электронного облака, пространственную область его наиболее вероятного нахождения. Для атомной орбитали s - электронов характерна форма шара, для p - электронов – форма гантели, для d - электронов – форма четырехлопастного винта, для f - электронов эта форма еще сложнее.

Третье число в решении уравнения Шредингера - **магнитное квантовое число m_l** характеризует магнитный момент электрона, обусловленный его движением в поле ядра. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая нуль, т. е. всего $(2l+1)$ значений. Например, для d - электрона, для которого $l=2$, магнитное квантовое число может иметь $(2\cdot 2+1)$ значений, а именно $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. Этим значениям отвечают $(2l+1)$ энергетических состояний - так называемых квантовых или энергетических ячеек, возможных для электронов данного подуровня. Эти ячейки принято обозначать квадратами, а находящиеся в них электроны - стрелками.

Электрон обладает способностью вращаться вокруг собственной оси. Поэтому дополнительно к трем рассмотренным квантовым числам добавляется еще одно, не связанное с решением уравнения Шредингера. Соответствующее квантовое число S называют спиновым квантовым числом или спином электрона. Спиновое квантовое число принимает два значения $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$ в зависимости от направления вращения электрона вокруг своей оси.

8.1.2. Распределение электронов в атомах. Принципы запрета и наименьшей энергии

Распределение электронов в атомах химических элементов определяется тремя основными положениями: принципом запрета Паули, принципом наименьшей энергии, а также правилом Гунда.

Согласно принципу запрета, установленному швейцарским физиком

В. Паули, в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Максимальное количество электронов, которое может находиться на n - ном энергетическом уровне, так, чтобы не нарушалось это условие, соответствует формуле $x = 2n^2$. Следовательно, на первом уровне может находиться не более двух электронов, на втором - 8, на третьем - 18, на четвертом - 32 и т. д. Наибольшее количество электронов, которое может разместиться на s - подуровне любого уровня равно 2, на p - подуровне их может разместиться не более 6, на d - подуровне - 10 и на f - подуровне - 14.

При описании электронных структур отдельных атомов для условной записи принята определенная символика. Вначале арабскими цифрами указывают номер уровня, а далее буквенным символом s , p , d или f - подуровень, к которому относятся электроны, и, наконец, верхним цифровым индексом справа от этого символа - количество электронов на рассматриваемом подуровне. Так, например, запись $4p^6$ означает, что на p - подуровне четвертого энергетического уровня располагается 6 электронов; а запись $4f^3$, что на f - подуровне четвертого уровня находится 3 электрона.

Согласно другому принципу – принципу наименьшей энергии, распределение электронов должно отвечать наибольшей прочности их связи с ядром атома, т.е. электрон прежде всего занимает такие положения, при которых он будет обладать наименьшим собственным запасом энергии. Так как энергия электрона в основном определяется значениями квантовых чисел n и l , **Клечковский В. М.** предложил следующие два правила:

1. По мере увеличения заряда ядра атома последовательное заполнение электронами энергетических уровней и подуровней осуществляется в направлении возрастания суммы главного n и орбитального l квантовых чисел $(n+l)$.

2. Если сумма $(n+l)$ оказывается одинаковой для нескольких подуровней, то последовательное заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в порядке уменьшения l и увеличения n . Например,

при $n+l = 6$ сначала заполняется $4d$ - подуровень ($n = 4, l = 2$), а затем $5p$ - подуровень ($n = 5, l = 1$).

8.1.3. Квантовые ячейки. Правило Гунда

Количеством значений магнитного квантового числа для электронов одного подуровня определяется число квантовых (энергетических) ячеек этого подуровня. Квантовые ячейки для электронов обычно располагают ступенями, что соответствует повышению энергии электронов при переходе от s к p подуровню. Внутри каждой ячейки может размещаться не более двух электронов, которые при этом должны различаться значением спинового квантового числа (иметь антипараллельные спины). В противном случае для двух электронов одного атома все четыре квантовые числа будут иметь одинаковые значения, что противоречит принципу запрета Паули.

Понятием квантовая ячейка охватывается энергетическое состояние электрона, характеризуемое определенными значениями квантовых чисел n, l и m_l . Для s - электронов при значении орбитального квантового числа $l = 0$ возможно только одно значение магнитного числа: $m_l = 0$, и, таким образом, в s - подуровне может быть только одна энергетическая ячейка.

Для p - электронов ($l = 1$) возможны три варианта магнитного квантового числа ($-1, 0, +1$) и, соответственно, три квантовые ячейки в p - подуровне. Для d - электронов ($l = 2$) возможны 5 значений m_l ($-2, -1, 0, +1, +2$), соответственно, в d - подуровне имеется 5 ячеек. В случае f - подуровня ($l = 3$) m_l принимает значения $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ (7 ячеек).

Значениями орбитального квантового числа l определяется форма электронного облака (атомной орбитали). В свою очередь, магнитное квантовое число определяет взаимную ориентацию в пространстве этих орбиталей. Для s - электронов при $l = 0$ и $m_l = 0$ это соответствует тому, что для электрон-

ного облака шаровидной формы не существует различных вариантов его ориентации в пространстве, все направления равнозначны (рис. 8.1). Для p -электронов, имеющих форму гантели, $l = 1$ и m_l может принимать 3 значения, чему отвечают 3 варианта взаимной ориентации этих орбиталей: вдоль осей x , y , z (рис. 8.2). У более сложных по своей конфигурации d и f -электронов существует 5 и 7 вариантов соответственно их взаимного расположения в пространстве. Знание такой взаимной ориентации атомных орбиталей p , d и f -электронов позволяет объяснить направленный характер химической связи, расположение химических связей в пространстве под вполне определенными углами.

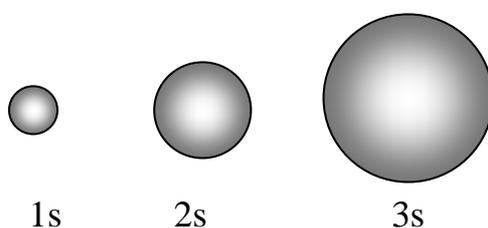


Рис. 8.1. Изображения контуров $1s$ -, $2s$ - и $3s$ – орбиталей

Для определения конфигурации электронных оболочек атомов используют еще одно теоретическое положение - **правило Ф. Гунда**:

электроны в пределах данного подуровня (s -, p -, d - или f -) располагаются сначала по одному в свободных квантовых ячейках, ориентируя при этом свои спины параллельно.

Например, по правилу Гунда, пять электронов на d -подуровне размещаются по одному в каждой из пяти энергетических ячеек подуровня. При этом спины электронов должны быть направлены в одну сторону.

В зависимости от того, на какой подуровень приходится последний электрон при застройке электронной оболочки атома, различают s , p , d и

f - элементы.

Символы s - элементов отмечены в таблице Менделеева красным цветом. Для s - элементов характерны ярко выраженные металлические свойства; их атомы легко отдают внешние электроны. Атомы данных элементов способны окисляться ионами водорода воды и разбавленных кислот, причем для большинства из них (кроме бериллия и магния) даже с водой реакция протекает довольно бурно.

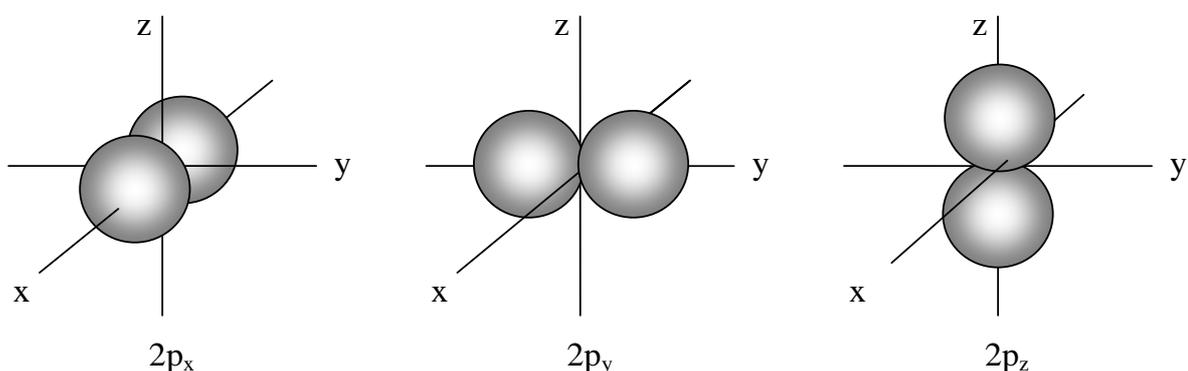


Рис. 8.2. Изображения контуров 2p – орбиталей. Три орбитали с различной ориентацией в пространстве соответствуют различным значениям магнитного квантового числа

Водород также способен терять электрон и образовывать соединения, в которых его степень окисления +1. Однако наряду с этим известны соединения (гидриды щелочных и щелочноземельных металлов), в которых водород заряжен отрицательно.

Символы p - элементов отмечены в таблице Менделеева желтым цветом. Часть p - элементов обнаруживает неметаллические свойства, проявляя способность как к окислению, так и к восстановлению, например, N, P, S. Для таких p - элементов как, например, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb более характерны

металлические свойства и положительные степени окисления в соединениях. Атомы инертных газов, относящихся к р - элементам, окисляются трудно, т.к. имеют устойчивую электронную конфигурацию с завершенным р - подуровнем внешнего энергетического уровня.

К числу d - элементов принадлежат представители переходных элементов. Переходные элементы, расположенные в периодической системе Д. И. Менделеева друг под другом, обнаруживают большое сходство в свойствах и составляют побочные подгруппы I - VIII групп. Все d - элементы - типичные металлы, образуемые ими простые вещества способны выступать в окислительно - восстановительных реакциях только в качестве восстановителей.

К числу f - элементов относят два семейства элементов - лантаноиды и актиноиды. Все f - элементы являются типичными металлами, практически для всех них характерна степень окисления +3 и близкие химические свойства в пределах семейства.

8.2. ПЕРИОДИЧНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

8.2.1. Размеры атомов

Ряд свойств атомов зависит от их электронной конфигурации. Такими свойствами, определяющими важные характеристики химического поведения атомов различных элементов являются размер атома, энергия ионизации, энергия сродства к электрону.

Согласно квантовомеханической модели, атом не имеет четко определенных границ, позволяющих однозначно установить его размеры. С увеличением расстояния от ядра вероятность обнаружения электрона в соответствующей области атомного пространства уменьшается, приближаясь к нулевому значению на больших расстояниях. Тем не менее, существуют методики, позволяющие рассчитывать расстояния между атомами, находящимися

в химических соединениях. С помощью этих методик определены атомные радиусы, которые служат мерой относительных размеров атомов. Например, расстояние между центрами атомов Br в молекуле Br₂ равно 2,28 Å, что позволяет приписать атому Br радиус 1,14 Å.

При перемещении слева направо вдоль любого периода таблицы Менделеева отмечается увеличение эффективного заряда ядра атомов и числа электронов на их внешнем энергетическом уровне. Общее число энергетических уровней для атомов химических элементов в пределах одного периода при этом неизменно. В результате с увеличением порядкового номера элемента происходит рост энергии взаимодействия электронов с ядром и заметное сжатие внешних орбиталей.

Перемещение сверху вниз в любой группе, наоборот, приводит к возрастанию размера атомов, что соответствует увеличению их главного квантового числа, определяющего число энергетических уровней.

В изменении атомных радиусов обнаруживается периодическая закономерность. При перемещении вдоль каждого периода от щелочного металла (1 группа) к галогену (7 группа) наблюдается уменьшение размеров атомов. В пределах каждого семейства (группы) периодической таблицы, например, среди щелочных металлов, по мере увеличения атомного номера радиус атома возрастает.

8.2.2. Энергия ионизации

Энергией ионизации I называется энергия, необходимая для отрыва и удаления электрона из сферы влияния ядра изолированного атома.

Более доступной для экспериментального определения величиной является **потенциал ионизации**. Это тот наименьший потенциал, при котором происходит отрыв электрона из атома и последующее его удаление из сферы притяжения ядра. Энергию ионизации I выражают в Джоулях или электрон -

вольтах (эВ); 1 эВ – энергия электрона в ускоряющем электрическом поле с разностью потенциалов 1 В (1 эВ = 96,49 кДж/моль). Оба эти понятия обычно используются как равнозначные. Чем больше энергия ионизации, тем прочнее связан электрон в атоме или ионе. Следовательно, чем меньше энергия ионизации данного атома, тем более выражены его восстановительные свойства.

При удалении из атома не одного, а двух и более электронов говорят о первом I_1 , втором I_2 и т. д. ионизационном потенциале. Удаление каждого последующего электрона из атома (иона) требует затраты все большего количества энергии. Причина этого заключается в том, что положительный заряд ядра, определяющий силу притяжения удаляемого электрона, остается все время постоянным, тогда как число электронов, нейтрализующих этот заряд, последовательно уменьшается.

В периодах величина энергии ионизации с возрастанием порядкового номера увеличивается (табл. 8.1), а восстановительная способность атомов, соответственно, уменьшается. Это связано с уменьшением радиусов атомов и увеличением положительных зарядов ядер.

Энергия ионизации в пределах главных подгрупп с увеличением порядкового номера уменьшается, а восстановительная способность атомов, соответственно, увеличивается. Объясняется это тем, что притяжение валентного электрона к ядру ослабляется с увеличением радиуса атома, причем это увеличение влияет на силу притяжения в большей мере, чем возрастание положительного заряда ядра.

Таким образом, в таблице Менделеева из s- и p - элементов наиболее сильные восстановители расположены слева внизу (самый сильный восстановитель - франций). Наиболее слабые восстановительные свойства проявляют химические элементы, расположенные в правом верхнем углу таблицы. Особенно это относится к фтору.

Для переходных элементов (d - элементы), а также для лантаноидов и актиноидов (f - элементы) значения энергии ионизации с возрастанием по-

рядкового номера постепенно увеличиваются, но незначительно, поскольку с возрастанием порядкового номера мало изменяются радиусы атомов и заряды ядер.

Таблица 8.1

Последовательные энергии ионизации I_n (кДж/моль) атомов химических элементов третьего периода

Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	490	4560					
Mg	735	1445	7730				
Al	580	1815	2740	11600			
Si	780	1575	3220	4350	16100		
P	1060	1890	2905	4950	6270	21200	
S	1005	2260	3375	4565	6950	8490	27000
Cl	1255	2295	3850	5160	6560	9360	11000
Ar	1525	2665	3945	5770	7230	8780	12000

8.2.3. Сродство к электрону и электроотрицательность

Характеристикой способности нейтральных атомов к присоединению электронов является **сродство к электрону E** - количество энергии, которая выделяется или которую необходимо затратить для присоединения электрона к атому. В случае большинства нейтральных атомов и всех положительно заряженных ионов присоединение электрона сопровождается выделением энергии и соответствует экзотермическому процессу. Следовательно, чем больше по абсолютной величине отрицательное значение E , тем больше способность атома притягивать электроны и, соответственно, выше его окислительная активность.

Сродство к электрону тесно связано с энергией ионизации: сродство к

электрону для однозарядного положительного иона противоположно по знаку, но совпадает по величине с энергией ионизации соответствующего нейтрального атома.

В изменении величины сродства к электрону в периодах и группах таблицы Менделеева нет столь же ярко выраженной закономерности, как в изменении энергии ионизации. Сродство к электрону зависит не только от радиуса атома и заряда ядра, но и от числа электронов на внешнем уровне атома и наличия свободных квантовых ячеек.

Для характеристики относительной способности атома смещать к себе участвующие в образовании химической связи электроны и приобретать отрицательный заряд служит еще одна условная величина - электроотрицательность. Мерой электроотрицательности (χ) является полусумма первого потенциала ионизации I_1 и сродства к электрону E :

$$\chi = (I_1 + E)/2.$$

Удобнее пользоваться не абсолютными значениями электроотрицательности, а относительными. При оценке значений электроотрицательности одному из элементов приписывают условно выбранное значение параметра. Например, в качестве точки отсчета выбирают значение 2,5, которое принимается за электроотрицательность углерода. Понятие электроотрицательности ввел Л. Полинг, который и выбрал для углерода это значение. Конкретное значение точки отсчета не играет важной роли, так как сравнивают относительные значения электроотрицательности элементов. По Полингу наиболее электроотрицательным элементом является фтор, имеющий электроотрицательность, равную 4,0. Наименьшую электроотрицательность, равную 0,79, имеет цезий. Электроотрицательности всех остальных элементов находятся в отмеченных пределах. Чем выше значение электроотрицательности для данного элемента, тем более выражены его неметаллические свойства, тем

сильнее его атомы в молекулах химических соединений притягивают электроны, приобретая отрицательный эффективный заряд.

С увеличением порядкового номера электроотрицательность s- и p- элементов в периодах увеличивается (от щелочного металла к галогену), а в подгруппах, как правило, снижается. В целом, при перемещении слева направо вдоль одного периода сродство к электрону возрастает, что соответствует увеличению способности атома притягивать электрон.

Самые большие значения сродства к электрону характерны для галогенов. Это объясняется тем, что атомы галогенов имеют конфигурацию внешних электронов вида s^2p^5 . Добавление всего одного электрона от атома другого элемента приводит к образованию устойчивой конфигурации, характерной для атомов благородных газов. Полной противоположностью галогенам являются химически инертные благородные газы – гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон. Атомы благородных газов, имеющие заполненные s- и p- подуровни, не притягивают к себе дополнительного электрона; чтобы присоединить к ним электрон, нужно затратить энергию. Точно так же присоединение электрона к атомам щелочноземельных металлов требует затраты энергии, т.к. в каждом из них имеется заполненный внешний s- подуровень.

8.3. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Укажите, какие экспериментальные данные свидетельствуют о наличии волновых свойств у частиц вещества.

2. Формально ион Li^{2+} имеет всего один электрон. Как вы думаете: большую или меньшую величину составит энергия ионизации данного иона в сравнении с энергией ионизации атома водорода H? Объясните ответ.

3. Какие из перечисленных ниже обозначений атомных орбиталей не имеют смысла: 4f, 2d, 2s, 5p, 1p, 3f, 3d?

4. Укажите значения квантовых чисел n , l , m_l для всех орбиталей, входящих в $4f$ - подуровень; для всех орбиталей, входящих в электронную оболочку с $n = 2$.

5. Чем отличаются $2p$ - и $3p$ - орбитали?

6. Какие характеристики орбиталей определяются значением: а) главного квантового числа; б) орбитального квантового числа; в) магнитного квантового числа?

7. Укажите, в чем различие между следующими терминами: а) орбита и орбиталь; б) длина волны и частота; в) s - орбиталь и p - орбиталь; г) основное и возбужденное состояние; д) непрерывный спектр и линейчатый спектр; е) главное квантовое число и орбитальное квантовое число.

8. Запишите наборы квантовых чисел, разрешенных для каждой из следующих орбиталей: а) $1s$; б) $2p$; в) $3d$.

9. Какая из орбиталей каждой указанной пары имеет более низкую энергию в многоэлектронном атоме: а) $3p$, $5s$; б) $2s$, $2p$; в) $3d$, $3s$; г) $3d$, $4f$?

10. Объясните, почему $2s$ -электрон в атоме бериллия испытывает действие большего эффективного заряда ядра, чем $2s$ -электрон в атоме лития?

11. Напишите электронные конфигурации следующих атомов: а) K ; б) Si ; в) Se ; г) Mn ; д) La .

12. Как изменяются перечисленные ниже свойства при перемещении слева направо в любом периоде таблицы Менделеева: а) размер атома; б) энергия ионизации; в) сродство к электрону. Как изменяется каждое из этих свойств при перемещении сверху вниз в произвольной группе таблицы?

13. Исходя из положения элементов в периодической таблице, укажите, какой из атомов в каждой паре имеет большее значение радиуса: а) Na , Li ; б) Li , Be ; в) O , P ; г) N , Si .

14. Исходя из положения элементов в периодической таблице, укажите, какой из атомов в каждой паре имеет большее значение энергии ионизации: а) N , F ; б) Na , Mg ; в) O , S ; г) Al , Si .

15. Объясните низкую реакционную способность благородных газов с учетом их энергий ионизации и сродства к электрону.

Глава 9

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

9.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Вода – одно из самых распространенных на Земле веществ. Это вещество и в жидком и в твердом состоянии состоит из молекул H_2O .

Миллионы лет назад при высыхании обширных морей образовались крупные залежи другого распространенного вещества - минерала галита. Химический состав данного минерала соответствует хлориду натрия $NaCl$. Как в растворе, так и в твердом состоянии хлорид натрия состоит из ионов Na^+ и Cl^- .

Почему вещества состоят из разных частиц, одни из заряженных ионов, а другие из электронейтральных молекул?

Объяснение природы сил, ответственных за химическую связь атомов, стало возможным после установления электронного строения атомов. Все современные теории химической связи сходятся в одном: образование химической связи сопровождается существенной перестройкой электронных оболочек взаимодействующих атомов. При этом важно, что перестройка электронных оболочек затрагивает в основном наиболее подвижные валентные электроны внешнего, а в некоторых случаях и более глубоких уровней.

У s- и p-элементов валентными являются электроны внешнего уровня. У d-элементов валентными являются не только s-электроны внешнего, но и d-электроны предпоследнего уровня. У f-элементов (лантаноидов и актиноидов) валентными являются s-электроны внешнего уровня, обычно один d-электрон предпоследнего уровня и f-электроны третьего извне уровня. Например, для урана, проявляющего в химических соединениях степени окисления +3, +4, +5 и +6, валентную группу электронов образуют два 7s, один 6d

и три 5f - электрона: ${}_{92}\text{U} = \dots 5f^3 6d^1 7s^2$.

Образование молекул из отдельных атомов, между которыми возникает химическая связь, всегда сопровождается выделением значительного количества энергии. Эта энергия образования химической связи, так же, как и обратная ей по знаку энергия разрыва (или диссоциации) связи, может служить мерой прочности химической связи.

В зависимости от характера перераспределения валентных электронов между взаимодействующими атомами различают два основных типа химической связи:

1) ионную (гетерополярную), когда электроны практически полностью переходят от одного взаимодействующего атома к другому;

2) ковалентную (гомеополярную), когда электроны лишь частично смещаются к одному из взаимодействующих атомов.

Теория химической связи основывается на том, что атомы или ионы, имеющие на внешнем уровне 8 (или 2 для легких атомов) электронов, т.е. подобные по своей электронной конфигурации атомам инертных газов, отличаются большой устойчивостью. Поэтому атомы, переходя в состояние ионов, либо теряют электроны до тех пор, пока не будет образована устойчивая восьми- или двухэлектронная оболочка, либо приобретают электроны до тех пор, пока их внешний электронный уровень не будет дополнен до восьмиэлектронной оболочки. Между образовавшимися противоположно заряженными ионами возникает химическая связь.

Основы теории ковалентной (гомеополярной) химической связи разработал **Г. Н. Льюис**. Он считал, что устойчивые электронные конфигурации возникают не за счет полного перехода части внешних электронов от одного атома к другому, а за счет образования одной или нескольких общих для обоих взаимодействующих атомов пар электронов. Эти пары электронов принадлежат одновременно одному и другому атому. Льюис предложил в формулах молекул химических соединений указывать только наиболее подвижные валентные электроны, обозначая их точками вокруг символов ато-

мов. Одной паре общих электронов соответствует одинарная связь, двум парам - двойная, трем парам - тройная и т. д. (рис. 9.1).

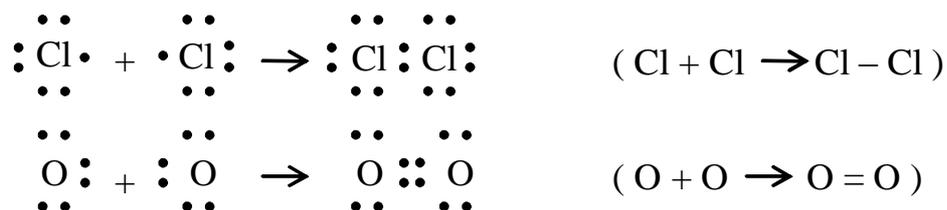


Рис. 9.1. Схема химической связи по Г.Н. Льюису.

Связь образуется за счет общих электронных пар. Одной паре общих электронов соответствует одинарная связь, двум парам – двойная и т.д.

Теория Льюиса позволила объяснить структуру большого количества соединений как неорганических, так и органических, ионных и ковалентных, полярных и неполярных. Но оставалось неясным, почему именно пары электронов обладают свойством образовывать химическую связь. Ответ на этот вопрос был получен лишь после того, как к объяснению и количественной трактовке химической связи была приложена квантовая теория.

Используя уравнения квантовой механики, расчетным путем удалось определить, как изменяется потенциальная энергия системы из двух атомов водорода по мере их сближения (рис. 9.2). Было установлено, что если электроны двух взаимодействующих атомов водорода имеют параллельные спины, то сближение этих атомов приводит к постепенному увеличению потенциальной энергии системы и росту сил отталкивания; химическая связь в этом случае не возникает. Если же электроны взаимодействующих атомов имеют разноименные спины (нижняя кривая), то по мере уменьшения расстояния между атомами и нарастании сил химической связи потенциальная энергия убывает, на некотором расстоянии она достигает минимума, что далее приводит к образованию молекулы H_2 . Дальнейшее сближение атомов связано с

преодолением электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными ядрами и требует больших затрат энергии.

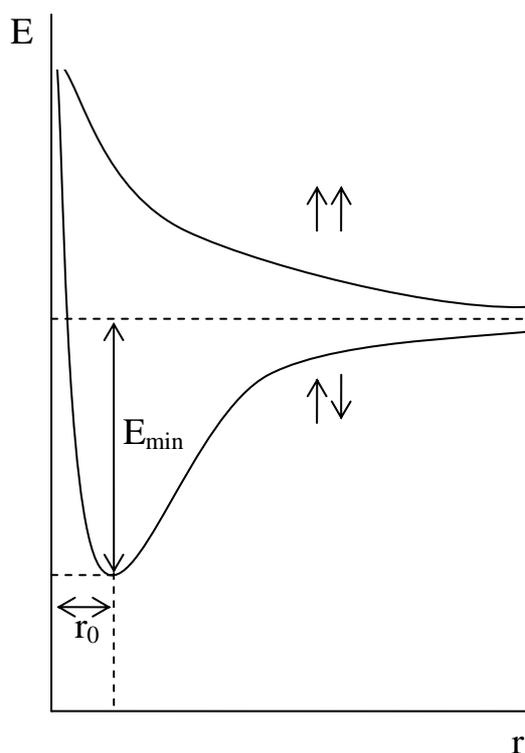


Рис. 9.2. Зависимость потенциальной энергии системы из двух атомов водорода от расстояния между ними

С точки зрения волновых представлений электронные облака взаимодействующих атомов как бы втягиваются друг в друга и в пространстве между ядрами возникает повышенная плотность электронного облака, количественно определяемая квадратом волновой функции ψ . Таким образом, положительно заряженные ядра связываются этим плотным облаком отрицательно заряженных электронов.

Если к системе из двух атомов водорода, образовавших молекулу H_2 , присоединять третий, то химической связи не возникнет, поскольку спин у электрона этого атома будет параллелен спину какого-либо из уже имеющих в молекуле водорода электронов.

Используя рассмотренный подход, квантовая механика пришла к теоретическому обоснованию особой роли пар электронов в образовании химической связи и к объяснению причин ее насыщаемости.

В 30-х годах XX в. для описания и квантово-механической трактовки химических связей в молекулах было предложено два упрощенных полупирических метода: метод валентных связей (ВС), предложенный Л. Полингом и Д. Слэйтером, и метод молекулярных орбиталей (МО), разработанный Ф. Гундом, Э. Хюккелем и Р. Малликеном.

9.2. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

В основе метода ВС, называемого иногда также методом электронных пар, лежат следующие исходные положения.

1. Химическую связь образуют два электрона с антипараллельными спинами, принадлежащие двум атомам. При этом происходит перекрывание электронных облаков, между атомами возникает зона с повышенной электронной плотностью, что и приводит к образованию химической связи. Возникшая таким образом химическая связь называется ковалентной.

2. Валентность элемента равна числу неспаренных электронов на внешнем энергетическом уровне атома этого элемента в нормальном и возбужденном состояниях.

3. Ковалентная связь тем прочнее, чем больше перекрываются облака связующих электронов. Из двух орбиталей атома наиболее прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается с орбиталью другого атома.

4. Химическая связь располагается в том направлении, в котором достигается наибольшее перекрывание валентных орбиталей.

Более подробно рассмотрим второе положение, с помощью которого можно прогнозировать валентность различных элементов. С точки зрения этого положения в свободных атомах элементов не все электроны, обычно

считающиеся валентными (в простейшем случае - электроны внешнего уровня), являются неспаренными: часть из них образует неподеленные пары электронов, каждая из которых целиком заполняет энергетическую ячейку. Склонность таких электронов к образованию химической связи невелика.

Рассмотрим, например, атом углерода. На внешнем уровне у него 4 электрона, из которых два ($2s^2$) в нормальном невозбужденном состоянии атома являются спаренными, а два других ($2p^2$) в соответствии с правилом Гунда занимают отдельные свободные ячейки $2p$ - подуровня и являются неспаренными, способными к взаимодействию с неспаренными электронами других атомов. Таким образом, валентность атома углерода, находящегося в невозбужденном состоянии, равна двум.

При получении атомом углерода небольшого количества дополнительной энергии он переходит в возбужденное состояние, при котором все электроны внешнего уровня стремятся разместиться в свободных энергетических ячейках этого уровня по одному:



Такой возбужденный атом углерода может образовать 4 химические связи (по числу неспаренных электронов) и проявить наиболее характерную для него валентность, равную четырем.

Относительно небольшое количество энергии, затраченное на возбуждение атома углерода, разъединение его двух $2s$ - электронов и перемещение одного из них в свободную ячейку $2p$ - подуровня с избытком покрывается энергией, которая выделяется при образовании четырех ковалентных связей.

Следовательно, анализируя возможную валентность какого-либо эле-

мента, необходимо учитывать как число неспаренных электронов в невозбужденном состоянии, так и число неспаренных электронов, которое будет иметь атом в возбужденном состоянии после распределения электронов внешнего уровня по свободным энергетическим ячейкам этого уровня.

Однако вначале необходимо определить пределы возбуждения атома. Обычно под возбужденным состоянием атома подразумевают такое состояние, в которое он переходит при получении энергии, достаточной для перераспределения внешних электронов по энергетическим ячейкам всех подуровней данного внешнего уровня, без их перехода на более высокие энергетические уровни. Переход электрона с одного энергетического уровня на другой, более высокий, требует больших затрат энергии, чем те, которые обычно имеют в виду, когда говорят об энергии возбуждения атома.

Попробуем на основании метода валентных связей (ВС) предсказать, какой валентностью будут обладать элементы второго и третьего периодов периодической системы Д. М. Менделеева в нормальном и возбужденном состояниях.

На внешнем уровне атомов элементов второго периода по четыре энергетические ячейки: одна $2s$ и три $2p$ ячейки. Так, один внешний электрон невозбужденного атома лития находится в $2s$ ячейке. При возбуждении он может перейти в какую - либо из трех ячеек $2p$ - подуровня, но валентность атома при этом не изменится: он и в нормальном, и в возбужденном состояниях будет оставаться одновалентным по количеству неспаренных электронов на внешнем уровне.

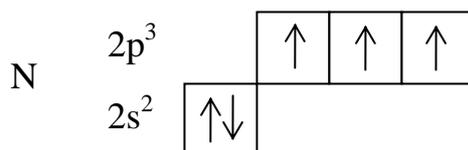
Два внешних электрона невозбужденного атома бериллия образуют на $2s$ - подуровне неподеленную пару электронов. При возбуждении эта пара распадается и каждый из электронов занимает отдельную энергетическую ячейку $2s$ - и $2p$ - подуровня. Валентность возбужденного атома соответственно числу неспаренных электронов становится равной 2. Эту валентность обычно и проявляет бериллий в соединениях.

Атом бора в невозбужденном состоянии имеет неподеленную пару

электронов на 2s - подуровне и неспаренный электрон на 2p - подуровне, т.е. бор должен быть одновалентен; В₄С – пример соединения, в котором бор проявляет такую валентность. После возбуждения атома бора на его внешнем уровне появляется 3 неспаренных электрона, определяющие его валентность, равную трем.

Атом углерода в процессе возбуждения переходит в конфигурацию с четырьмя неспаренными электронами во внешнем уровне. Заметим, что на внешнем энергетическом уровне этого атома как раз столько ячеек, сколько необходимо для распределения по одному четырех внешних электронов. Больше свободных ячеек на этом уровне нет. Эти обстоятельства ставят атом азота (порядковый номер 7) в иные условия, чем атомы предшествующих ему элементов второго периода.

У атома азота в невозбужденном состоянии имеется неподеленная пара электронов на 2s- подуровне и три неспаренных электрона в трех ячейках 2p - подуровня:



В этом состоянии он трехвалентен, например, NH₃, NCl₃ и др. Возбуждение атома азота с разделением неподеленных пар невозможно: на втором энергетическом уровне нет для этого свободных ячеек. При любых переходах внешних электронов в процессе возбуждения из одной энергетической ячейки в другую число неспаренных электронов будет оставаться одним и тем же, равным трем.

Атом кислорода в невозбужденном состоянии на внешнем уровне имеет две неподеленные пары электронов и два неспаренных электрона. Возбудить атом так, чтобы спаренные электроны оказались неспаренными и заняли отдельные энергетические ячейки, не представляется возможным. Поэтому

кислород практически во всех случаях двухвалентен. По этим же причинам неизвестно ни одного соединения фтора, в котором последний имел бы валентность выше единицы. У атома неона все энергетические ячейки внешнего уровня полностью укомплектованы неподеленными парами электронов и неспаренных электронов у него нет ни в нормальном состоянии, ни в случае поглощения небольших количеств энергии. Этим и объясняется свойственная неону химическая инертность.

Обратимся к атомам элементов третьего периода. Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне, помимо одной s -ячейки и трех p -ячеек, еще 5 энергетических ячеек d -подуровня. Для четырех первых представителей (Na, Mg, Al, Si) на основании метода валентных связей можно прогнозировать те же самые валентности в нормальном и возбужденном состояниях атома, как и для соответствующих элементов 2-го периода (Li, Be, B, C). Однако далее картина существенно изменяется.

У атома фосфора в нормальном состоянии три неспаренных электрона и он, как и азот, обнаруживает валентность, равную трем, во многих соединениях (PH_3 , PCl_3 , P_2O_3 и др.). Но, благодаря наличию на внешнем уровне свободных энергетических ячеек $3d$ -подуровня, становится возможным возбуждение. В результате на внешнем уровне появляется пять неспаренных электронов, и становится возможным образование соединений типа PF_5 , PCl_5 , P_2O_5 , H_3PO_4 и др.

В невозбужденном атоме серы на внешнем уровне 2 неспаренных электрона и в таком состоянии сера двухвалентна (H_2S , SCl_2 , CS_2 и т. д.). При ступенчатом возбуждении атом серы может образовать конфигурацию из 4 и 6 неспаренных электронов. Известны соединения, в которых сера четырехвалентна (SCl_4 , SO_2 , H_2SO_3 и др.) и шестивалентна (SF_6 , SO_3 , H_2SO_4 и др.).

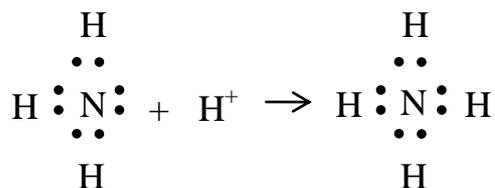
В нормальном состоянии на внешнем уровне атома аргона 4 неподеленные пары электронов и нет ни одного неспаренного. Этому соответствует значительная химическая инертность аргона. Теоретически не исключена возможность образования аргоном соединений, в которых он обнаруживал бы

валентность II, IV, VI и даже VIII. Отметим, что для инертных газов с большим порядковым номером - криптона, ксенона и радона такие соединения синтезированы.

9.3. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Выше рассматривался механизм образования ковалентной химической связи, при котором две атомные орбитали, принадлежащие различным атомам, перекрывают друг друга и за счет этого достигается выигрыш энергии. Такой механизм образования связи обычно называют обменным. Но возможен и механизм, при котором связующая пара электронов поставляется только одним из взаимодействующих атомов, называемым донором, в то время как второй атом - акцептор, воспринимает эту пару, предоставляя для ее размещения свободную орбиталь. Эта неподеленная пара электронов создает в промежутке между ядрами атомов зону повышенной плотности электронного облака, что и вызывает возникновение химической связи.

Например, свободная неподеленная пара электронов молекулы аммиака (донор), взаимодействуя со свободной орбиталью H^+ иона (акцептор), образует ион аммония NH_4^+ :



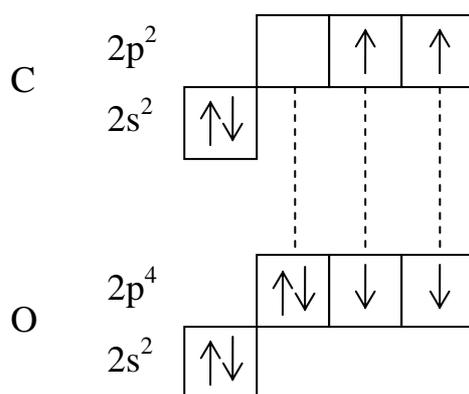
Механизм образования ковалентной химической связи, при котором пара связующих электронов поставляется только одним из взаимодействующих атомов (донором) и воспринимается вторым атомом (акцептором), имеющим свободную орбиталь, называется донорно - акцепторным, а сама

химическая связь – донорно - акцепторной.

Обычно смещение связывающей пары электронов от атома - донора к атому - акцептору приводит к образованию полярной молекулы, у которой положительный полюс находится у атома - донора, а отрицательный - у атома - акцептора. В связи с этим донорно - акцепторную связь обозначают стрелкой соответствующего направления, хотя какой-либо разницы между ковалентной связью, возникшей по донорно - акцепторному механизму и ковалентной связью, образовавшейся по обменному механизму, нет.

Так, в молекуле оксида углерода (II) не две химические связи, как это можно было бы предположить, исходя из того, что кислород двухвалентен, а три. Третья связь возникает по донорно - акцепторному механизму: $C \equiv O$.

В невозбужденном атоме углерода два неспаренных электрона ($2p^2$) могут дать две обычные ковалентные связи (по обменному механизму) с атомом кислорода, у которого также два неспаренных электрона. В атоме кислорода на $2p$ - подуровне есть неподеленная пара электронов, а в атоме углерода на таком же $2p$ - подуровне - свободная орбиталь. Таким образом, имеется возможность для образования еще одной химической связи по донорно - акцепторному механизму:



9.4. СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Важнейшими свойствами ковалентной связи являются **насыщаемость, направленность и поляризуемость.**

Под насыщенностью ковалентной связи подразумевают, что атом данного химического элемента может образовать не произвольное, а строго определенное количество химических связей, ограниченное его максимальной валентностью. В простейшем случае, например, при образовании молекулы H_2 из двух атомов водорода, насыщенность химической связи обусловлена тем, что связь возникает, когда электроны взаимодействующих атомов имеют антипараллельные спины. Добавление третьего атома уже невозможно, так как спин его электрона будет параллелен спину одного из электронов молекулы H_2 .

Максимальная валентность лимитируется также количеством валентных атомных орбиталей. Это количество, в свою очередь, зависит от количества квантовых ячеек на внешнем энергетическом уровне атома.

Так, у элементов второго периода валентность не превышает 4, хотя количество электронов на внешнем уровне атомов данных элементов варьирует от 1 до 8. Объясняется это тем, что число квантовых ячеек на внешнем уровне, в которых могли бы разместиться неспаренные электроны, т. е. число валентных орбиталей у элементов второго периода, не превышает 4 (одна s - орбиталь и три p - орбитали).

У атомов элементов третьего периода на внешнем уровне 9 квантовых ячеек (одна s -, три p -, пять d - орбиталей) и в них могут разместиться по одному все внешние электроны, даже у атома аргона. Валентность для элементов этого периода варьирует от 1 до 8.

Направленность ковалентной химической связи обусловлена сложной конфигурацией атомных p , d и f - орбиталей, степень перекрытия которых атомными орбиталями других атомов существенно зависит от того, по какому направлению идет присоединение каждого нового атома.

Взаимное расположение p - орбиталей, имеющих форму гантели, вдоль условных осей x , y и z определяется тремя возможными для p - электронов

значениями магнитного квантового числа m_l (-1, 0, 1). Наибольшее перекрытие электронных облаков при образовании химических связей за счет р - электронов достигается вдоль осей орбиталей и, если у атома было образовано три связи, то в идеальном случае они должны располагаться под углом 90° . Однако из-за электростатического взаимодействия угол несколько иной.

Для d- электронов возможны 5 значений магнитного квантового числа и этому соответствуют 5 вариантов взаимного расположения d- орбиталей и образуемых ими химических связей. Типичные формы f- орбиталей, допускающие 7 вариантов их взаимного расположения, в пространстве еще сложнее.

Таким образом, направленность химической связи обусловлена тем, что для p-, d- и f- орбиталей существуют строго ограниченные квантовыми условиями (значениями m_l) варианты их взаимного расположения в пространстве. Ситуация упрощается, если ковалентная связь данного атома с другими осуществляется за счет его валентной s - орбитали, форма которой отвечает шаровой симметрии. Такой атом может образовывать одинаково прочные химические связи в любом направлении, поскольку все направления равнозначны.

Ковалентную связь, образованную за счет взаимного перекрывания атомных орбиталей вдоль линии, соединяющих центры взаимодействующих атомов называют σ (сигма) – **связью** (рис. 9.3).

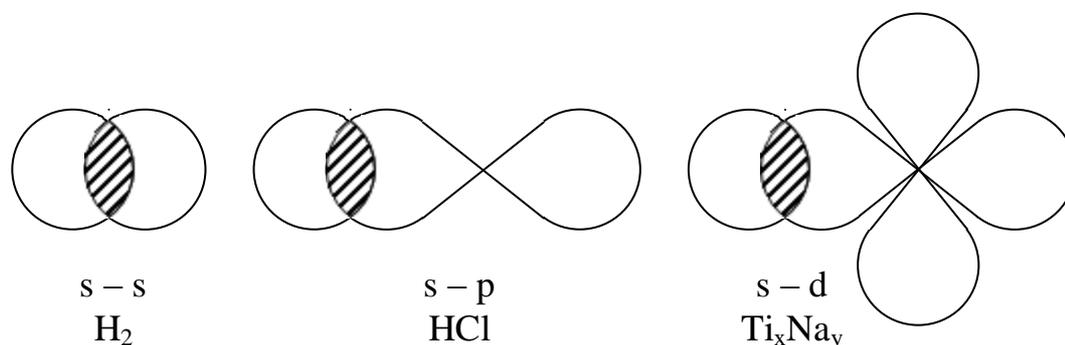


Рис. 9.3. Схема образования σ - связи

Ковалентную связь, образованную за счет двукратного взаимного перекрывания атомных орбителей перпендикулярно линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов, называется π (пи) - **связью** (рис. 9.4).

Более прочные σ - связи, т.к. выделение энергии при их образовании больше, чем при образовании π - связей.

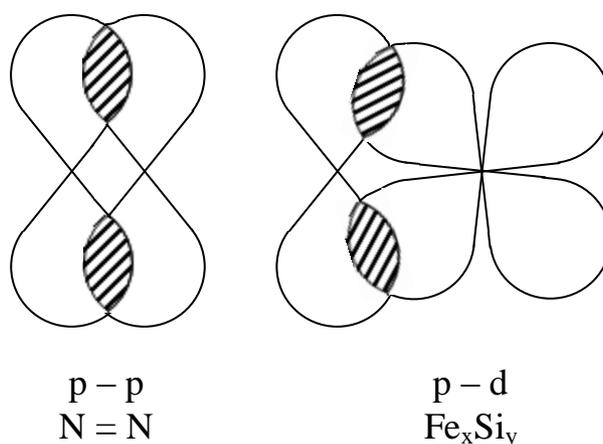


Рис. 9.4. Схема образования π - связи

Гибридизация и гибридные связи. Рассмотрим в качестве примера образование молекул $BeCl_2$, BCl_3 и CCl_4 при взаимодействии атомов трех первых элементов второго периода с атомами хлора.

Атом бериллия двухвалентен, так как в возбужденном состоянии он имеет на внешнем уровне два неспаренных электрона. Несмотря на различную энергию $2s$ и $2p$ - орбиталей, установлено, что обе связи $Be-Cl$ в молекуле $BeCl_2$ совершенно равноценны, а атомы хлора расположены строго симметрично относительно атома бериллия. Объяснение этого факта заключается в том, что когда атом образует химические связи за счет разных электронов, отличающихся по энергетическому состоянию, между ними происходит перераспределение электронной плотности. В результате образуются новые по форме, но одинаковые для всех валентных электронов электронные орбитали.

Соответствующие атому в его исходном невозбужденном состоянии атомные орбитали вырождаются. При этом, например, из шаровидной s - орбитали и гантелевидной p - орбитали получается гибрид, представляющий более плотную и вытянутую орбиталь (рис. 9.5).

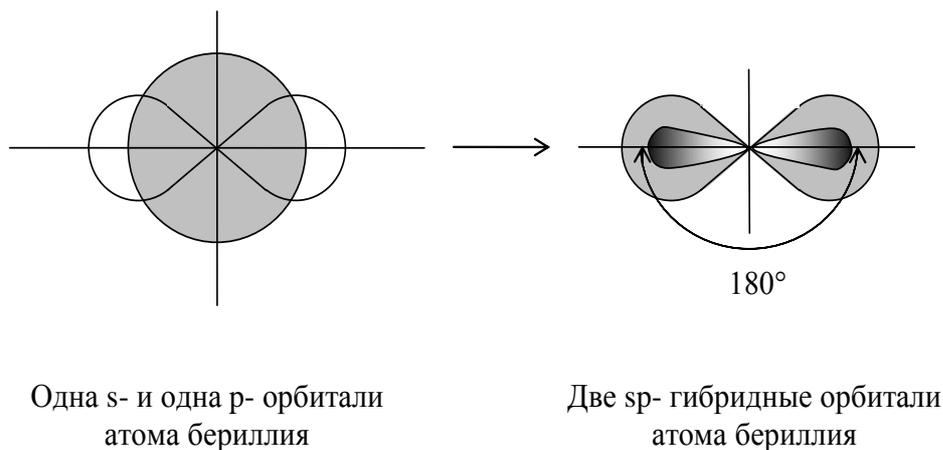


Рис. 9.5. Схема гибридизации s - и p - орбиталей атома бериллия

Процесс образования новых по форме и распределению электронной плотности орбиталей называется **гибридизацией**. Гибридизация сама по себе требует затрат энергии. Однако последующее химическое взаимодействие приводит к выигрышу энергии. Это обусловлено тем, что более плотная и растянутая гибридная орбиталь данного атома будет больше перекрываться валентными орбиталями взаимодействующих с ним атомов и образующаяся связь будет прочнее.

Молекула BeCl_2 симметрична потому, что две связи атома бериллия с атомами хлора образованы двумя совершенно одинаковыми гибридными орбиталями. В этом случае речь идет о sp - гибридизации и образовании двух гибридных sp - орбиталей (рис. 9.6).

Атом бора трехвалентен, так как в возбужденном состоянии на его внешнем уровне три неспаренных электрона, из которых один - $2s$ - электрон, а

два - 2p- электроны.

Как и в случае с BeCl_2 , в молекуле BCl_3 все образуемые связи B-Cl одинаковы по длине и прочности, а сама молекула имеет правильную треугольную форму. Правильная треугольная форма молекулы BCl_3 объясняется возникновением у атома бора трех одинаковых гибридных sp^2 -орбиталей, образованных из одной 2s-орбитали и двух 2p-орбиталей (рис. 9.7).

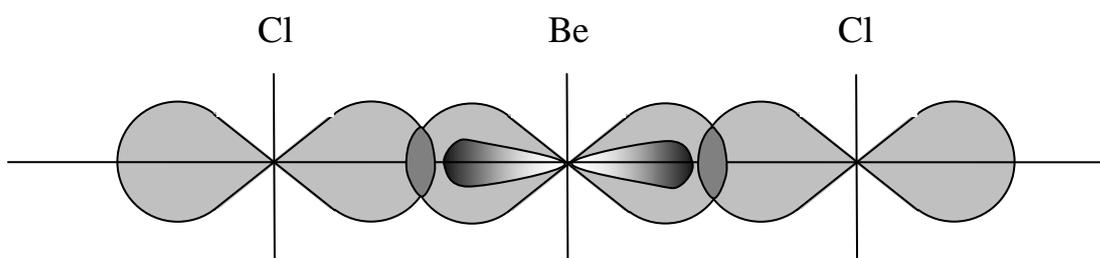


Рис. 9.6. Схема образования химических связей в молекуле BeCl_2

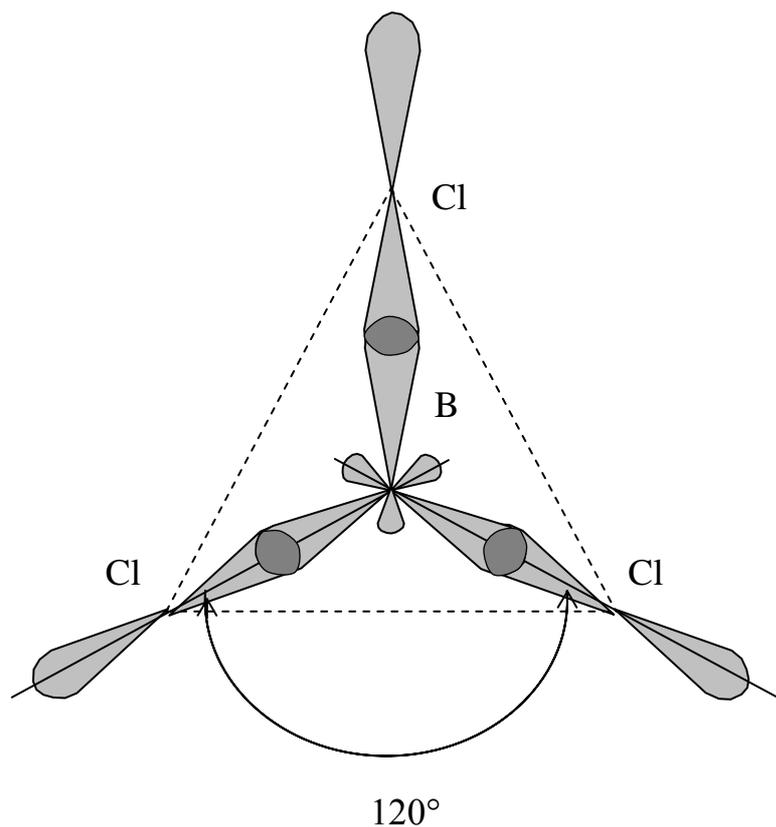


Рис. 9.7. Схема образования химических связей в молекуле BCl_3

У атома углерода в возбужденном состоянии 4 валентные орбитали, из которых одна - $2s$ - и три другие - $2p$ - орбитали (см. схему выше). В молекуле CCl_4 все связи $\text{C}-\text{Cl}$ также совершенно равноценны, и она имеет симметричную тетраэдрическую структуру.

В случае sp^2 - гибридизации угол между гибридными орбиталями составляет 120° . Четыре совершенно равноценные связи в молекуле CCl_4 , расположенные под углом $109^\circ 28'$ (тетраэдрический угол), - следствие sp^3 - гибридизации в атоме углерода при взаимодействии с атомами хлора. Из одной $2s$ - орбитали и трех $2p$ - орбиталей образовалось четыре идентичные sp^3 - орбитали, взаимно ориентированные под углом $109^\circ 28'$.

Следует подчеркнуть, что не всегда все гибридные орбитали, возникшие в результате sp , sp^2 , sp^3 и других более сложных видов гибридизации, участвуют в образовании химической связи. О том, что гибридизация того или иного типа произошла, судят прежде всего по величине угла между образованными химическими связями. Если угол близок к 120° , это свидетельствует о sp^2 - гибридизации; если он близок к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$), имеет место sp^3 - гибридизация и т. д.

Так, при образовании молекулы воды происходит sp^3 - гибридизация, поскольку угол между двумя связями $\text{O}-\text{H}$ ($104^\circ 28'$) ближе всего к тетраэдрическому. Атом кислорода может образовать 4 химические связи: две из них - за счет двух неспаренных $2p$ - электронов и две - за счет готовых электронных пар, расположенных в $2s$ - и $2p$ - ячейках, по донорно - акцепторному механизму. Гибридизация четырех орбиталей по sp^3 типу является причиной взаимной ориентировки связей $\text{O}-\text{H}$ в молекуле H_2O под углом, близким к тетраэдрическому.

Очевидно, sp^3 - гибридизация имеет место и при образовании молекулы NH_3 , поскольку угол $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ ($107^\circ 20'$) ближе всего к тетраэдрическому. В молекуле аммиака три образовавшиеся гибридные связи оказались занятыми, а

одна осталась свободной.

При взаимодействии двух одинаковых атомов связующая пара электронов (область перекрытия валентных орбиталей) располагается между этими двумя атомами посередине.

В общем случае, когда взаимодействуют два различных атома, связующая пара всегда смещена в сторону атома более электроотрицательного элемента. Это приводит к несовпадению центров положительных и отрицательных зарядов, молекула поляризуется, приобретает структуру диполя.

Полярность молекулы оценивают величиной дипольного момента, представляющего собой произведение расстояния между центрами зарядов на величину электрического заряда. Количественной мерой поляризуемости ковалентной химической связи наряду с дипольным моментом является также эффективный заряд атома.

Рассмотрим случай, когда оба взаимодействующих атома равноценны по своей электроотрицательности. Очевидно, что связующая пара электронов установится точно посередине между атомами. Центры положительных и отрицательных зарядов будут совпадать и оба атома не приобретут никакого заряда. Моделью этого случая могут быть неполярные молекулы H_2 , O_2 и т. д.

Рассмотрим другой случай, когда электроотрицательность одного из взаимодействующих атомов больше, чем электроотрицательность другого. Тогда последний будет иметь положительный эффективный заряд.

Чем больше значение эффективного заряда атома приближается к целочисленному (1, 2, 3 и т. д.), т.е. чем более выражено смещение валентных электронов к ядру одного из взаимодействующих атомов, тем больше связь в молекуле данного соединения приближается к чисто ионной.

Чем меньше это значение, тем более ковалентна химическая связь. В соответствии со значениями эффективных зарядов атомов можно сказать, что, например, в молекуле HI связь на 5 % ионная и на 95 % ковалентная.

Полного смещения связующих пар электронов от более электроположительного к более отрицательному элементу и образования чисто ионной

связи практически никогда не наблюдается. Даже при взаимодействии атома франция (самого электроположительного из известных элементов) с атомом фтора (самым электроотрицательным из элементов) эффективные заряды атомов в образованной молекуле равны не +1 и -1, а лишь +0,94 и -0,94, т. е. и в этом случае связь на 6 % остается ковалентной.

Ионная связь должна рассматриваться как предельный случай ковалентной связи, что практически полностью никогда не реализуется.

9.5. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Далеко не все факты образования химической связи могут быть объяснены с позиций метода ВС, в котором решающая роль в образовании химической связи отводится паре электронов с антипараллельными спинами. Например, в молекулярном ионе водорода H_2^+ только один электрон, и нет никаких условий для образования неподеленной пары электронов и возникновения химической связи. Между тем связь между ядрами водорода в молекулярном ионе H_2^+ довольно прочна и составляет около 259 кДж/моль. Для сравнения: энергия связи атомов в молекуле H_2 равна 435 кДж/моль.

Можно было бы ожидать, что существует прочная молекула гелия He_2 . В действительности двухатомной молекулы He_2 не существует. Эти факты, не находящие объяснения и рамках метода валентных связей (ВС), удалось объяснить, опираясь на метод молекулярных орбиталей (МО). Метод МО более универсален и позволяет объяснить более широкий круг явлений, чем метод ВС.

В методе МО вся молекула рассматривается как единый ядерный каркас, пронизанный орбиталями, общими для всей молекулы электронов. Когда из двух или нескольких атомов образуется молекула, атомные орбитали связующих электронов перекрывают друг друга и вырождаются в молекулярные орбитали, охватывающие ядра всех атомов, входящих в состав молекулы. В

отношении молекулярных орбиталей применимы понятия квантовых чисел, принципы наименьшей энергии и запрета Паули, правило Гунда.

При сближении двух или нескольких взаимодействующих атомов орбитали их связующих электронов взаимодействуют друг с другом и с силовыми полями ядер. В результате взаимодействия орбитали деформируются и вырождаются в совершенно иную по конфигурации молекулярную орбиталь. Волновая функция Ψ , характеризующая распределение электронной плотности молекулярной орбитали, может быть рассчитана как линейная комбинация волновых функций соответствующих атомных орбиталей. В зависимости от квантовых характеристик электронов, образующих связь, волновые функции двух взаимодействующих атомов могут либо складываться, либо вычитаться. Молекулярная орбиталь, полученная сложением волновых функций электронов взаимодействующих атомов, называется связывающей, а находящиеся на ней электроны - связывающими. Молекулярная орбиталь, полученная вычитанием волновых функций электронов взаимодействующих атомов, называется разрыхляющей, а находящиеся на ней электроны - разрыхляющими. Связывающие электроны непосредственно участвуют в образовании химической связи, в то время как разрыхляющие электроны дестабилизируют ее.

Все это может быть выражено следующей энергетической схемой, в которой атомные и молекулярные орбитали представлены как энергетические ячейки (клетки) с соответствующими обозначениями.

Клетки, обозначающие связывающие молекулярные орбитали, располагаются ниже, чем клетки, обозначающие исходные атомные орбитали, а разрыхляющие молекулярные орбитали, отвечающие более высокому уровню энергии системы, выше.

В методе ВС кратность химической связи определяется числом пар электронов, участвующих в ее образовании. В методе МО кратность связи равна полусумме числа электронов, поступивших на связывающие орбитали,

минус полусумма числа электронов, поступивших на разрыхляющие орбитали. Величина этой разности и, соответственно, кратность связи может выражаться как целым, так и дробным числом. Чем больше избыток связывающих электронов в сравнении с числом разрыхляющих, тем выше кратность и прочность химической связи, тем меньше межатомное расстояние в молекуле. Если число связывающих электронов равно числу разрыхляющих, химической связи в данной системе атомов не возникает.

Рассмотрим энергетическую схему образования молекулы водорода, представленную на рис. 9.8. При образовании молекулы водорода из двух изолированных атомов оба s -электрона этих атомов поступают на связывающую молекулярную орбиталь, отвечающую σ -связи, и на разрыхляющей орбитали не оказывается ни одного электрона. Кратность связи равна единице.

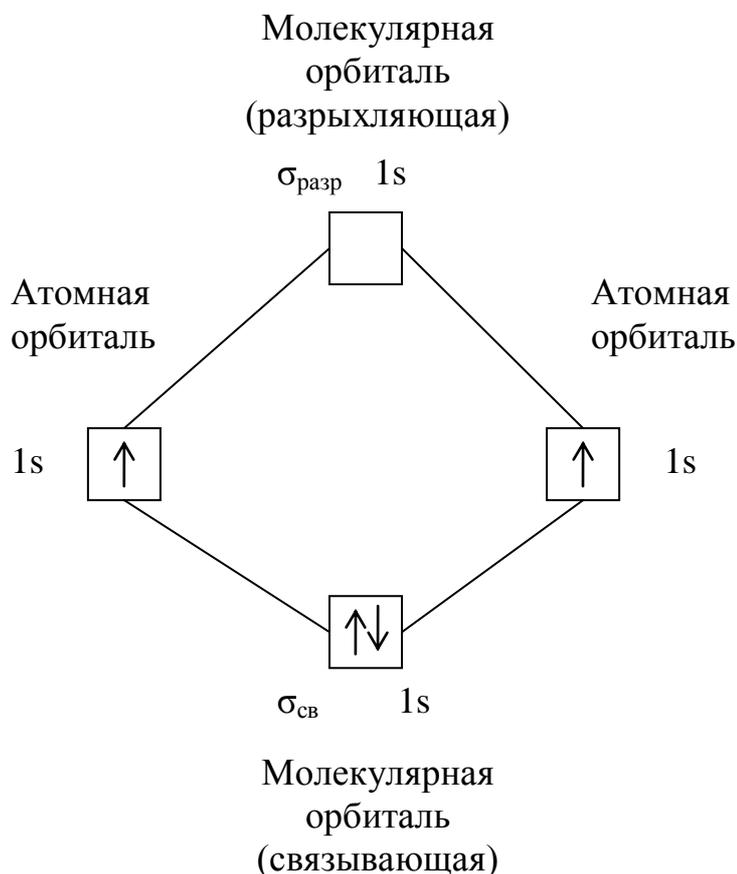


Рис. 9.8. Энергетическая схема образования молекулы водорода

В случае молекулярного кислорода, каждый из атомов кислорода, образующих молекулу O_2 , вносит по 4 электрона внешнего p - подуровня, которые могут образовать две π - связи и одну σ - связь. Шесть из этих восьми электронов поступают прежде всего на связывающие орбитали, а оставшиеся два - на разрыхляющие. С точки зрения принципа запрета Паули возможно размещение этих двух электронов на одной разрыхляющей орбитали, если они обладают антипараллельными спинами. Здесь необходимо учесть еще и правило Гунда: поскольку свободны все три разрыхляющие молекулярные орбитали, энергетически более выгодно разместить каждый из этих электронов в отдельной энергетической ячейке - на отдельной разрыхляющей орбитали. Поэтому в молекуле O_2 оказывается два неспаренных электрона.

9.6. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Свойства веществ определяются не только природой атомов и характером химической связи между ними. Имеет важное значение и величина межмолекулярного взаимодействия, называемого также силами Ван-дер-Ваальса. Этими силами определяется, в каком агрегатном состоянии (твердом, жидком или газообразном) находится данное вещество, как велики расстояния между образующими его частицами (молекулами, атомами, ионами), какова степень свободы этих частиц, в каких соотношениях находится средняя потенциальная энергия частиц, характеризующая их связь, и средняя кинетическая энергия этих же частиц. Различают три вида межмолекулярного взаимодействия: ориентационное (дипольное), индукционное (деформационное) и дисперсионное.

Ориентационное (дипольное) взаимодействие вызывает притяжение

полярных молекул, которое проявляется тем больше, чем больше дипольный момент молекул μ . Сущность его заключается в том, что две полярные молекулы А и В ориентируются таким образом, что возникает притяжение между разноименно заряженными полюсами. Так как тепловое движение нарушает взаимную ориентацию полярных молекул, повышение температуры ослабляет ориентационное взаимодействие. Если взаимодействуют неполярные молекулы ($\mu = 0$), ориентационный эффект отсутствует.

Индукционное (деформационное) взаимодействие проявляется особенно заметно, когда одна из взаимодействующих молекул полярна, а вторая неполярна, но легко поляризуема (деформируемая). В этом случае электрическое поле полярной молекулы может вызывать смещение зарядов в неполярной молекуле и индуцировать новый диполь, ориентированный своим положительным полюсом к отрицательному полюсу полярной молекулы. Индукционное взаимодействие мало меняется с температурой, оно нередко сопутствует ориентационному и дополняет его. Электрические поля ориентированных полярных молекул могут вызывать дополнительное смещение центров тяжести зарядов и тем самым усиливать дипольное взаимодействие.

При взаимодействии неполярных молекул или атомов с трудно деформируемой электронной оболочкой не может возникнуть ни ориентационного, ни индукционного взаимодействия. В том случае, если бы силы Ван-дер-Ваальса были обусловлены только этими двумя эффектами, такие газы, как водород, кислород, азот, а тем более благородные газы практически было бы невозможно сжижать. Однако на практике это удается сделать.

Межмолекулярное взаимодействие между совершенно неполярными молекулами обусловлено главным образом дисперсионным эффектом. Сущность эффекта состоит в том, что в процессе движения электронов в молекулах или атомах могут происходить быстрые смещения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов с образованием мгновенных диполей. Дипольный момент, возникающий у одной молекулы, может индуцировать

поляризацию другой молекулы. В итоге между поляризованными молекулами возникает притяжение, как и в случае деформационного взаимодействия.

Дисперсионное взаимодействие обычно является существенной составляющей в общей величине межмолекулярного взаимодействия. Ориентационный эффект играет большую роль при взаимодействии полярных молекул с большими дипольными моментами (H_2O , NH_3 , HCl); индукционный эффект чаще всего лишь незначительно влияет на суммарную величину сил Ван-дер-Ваальса.

Межмолекулярные силы играют большую роль при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое, например, при сжижении газов. С ними в большей или меньшей мере связаны такие физико-химические свойства вещества как плотность, температура кипения (конденсации), температура плавления (кристаллизации), вязкость, поверхностное натяжение, коэффициент диффузии и т. д.

Водородная связь представляет особый тип взаимодействия, ведущий к образованию как межмолекулярных связей, так и связей между атомами в молекулах. Она занимает промежуточное положение между чисто химической связью и физической межмолекулярной.

В качестве связующего мостика при осуществлении водородной связи выступает атом водорода, находящийся в соединении с атомом какого-либо более электроотрицательного элемента (фтора, кислорода, азота, хлора, серы). Малый по размерам ион водорода, вокруг которого отсутствуют отрицательные электрические поля электронов, может легко вторгаться в электронные оболочки других ионов или атомов, не испытывая с их стороны заметного отталкивания. Оказавшись между атомами сильно электроотрицательных элементов, он может выполнять роль связующего звена. Эта дополнительная химическая связь, обозначаемая обычно пунктиром, получила название водородной связи.

Энергия водородной связи сравнительно невелика (от 8 до 40 кДж/моль). Тем не менее, эта связь играет важную роль при образовании

водных и многих неводных растворов, в процессах электролитической диссоциации кислот и оснований, в построении сложных структур белковых веществ и во многих других случаях.

Наличие водородной связи в молекулах того или иного вещества может быть установлено многими физическими методами (рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс и др.), а также на основе сравнения свойств данного вещества со свойствами химически подобных ему веществ.

Так, экстраполируя изменения в ряду галогеноводородов HI - HBr - HCl температур плавления (-50,8; -86,9 и -114,2 °C), температур кипения (-35,4; -66,8 и -85,08 °C) и теплот испарения (19,76; 17,61 и 16,15 кДж/моль), можно было бы установить соответствующие значения для HF, во всяком случае ниже -114,2 °C; -85,08 °C и 16,15 кДж/моль. Однако в действительности это -83,36 °C ; +19,52 °C и 32,6 кДж/моль. В дополнение к типичной ковалентной связи здесь действует еще и водородная связь, вызывающая ассоциацию молекул HF.

В структуре льда каждый атом кислорода имеет 4 направленные к атомам водорода связи, расположенные почти точно под тетраэдрическим углом (109,5 °C). Две из этих связей - обычные полярные ковалентные связи с длиной 0,099 нм, а две другие - водородные с длиной 0,176 нм. При плавлении льда происходит частичное разрушение водородных связей, в связи с чем вместо увеличения объема вначале происходит его уменьшение. Этим же объясняются и другие аномалии в изменении свойств воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое (аномально высокие значения теплоты плавления и теплоемкости и др.).

9.7. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

9.7.1. Составление формул комплексных соединений

В химии известны сложные по составу вещества, образование которых происходит при взаимодействии более простых частиц – молекул, атомов и ионов. Такие сложные соединения, состоящие из более простых, часто относят к комплексным соединениям. Согласно современным воззрениям в структуре молекул комплексных соединений (называемых также координационными соединениями) различают:

1) **комплексообразователь** – центральная частица (атом, ион) вокруг которой расположены тесно связанные с ней **лиганды** - электронейтральные молекулы или несущие определенный заряд ионы. Комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения. Количество лигандов во внутренней сфере определяет **координационное число** комплексного соединения. В том случае, если суммарный заряд внутренней сферы не равен нулю, при составлении химической формулы ее заключают в квадратные скобки;

2) **внешнюю координационную сферу** - совокупность частиц, непосредственно не связанных с центральным атомом и находящихся за пределами внутренней координационной сферы.

Например: $K_4[Fe(CN)_6]$. В данном комплексном соединении комплексообразователем является ион Fe^{2+} , лигандами – ионы CN^- , координационное число равно 6. Комплексообразователь и лиганды образуют комплексный ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$, вокруг которого размещены ионы внешней сферы – ионы K^+ .

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В этом соединении комплексообразователем является ион Co^{3+} , лигандами – молекулы NH_3 , координационное число равно 6. Комплексообразователь и лиганды образуют комплексный ион $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, вокруг которого размещены ионы внешней сферы – ионы Cl^- .

Известны комплексные соединения без внешней координационной сферы, состоящие только из центрального атома - комплексообразователя и окружающих его лигандов. Таковы, например, карбонилы никеля $Ni(CO)_4$ и

железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Установлено, что наибольшей способностью к комплексообразованию обладают следующие частицы:

- 1) атомы с малым радиусом в высшей положительной степени окисления (например, B^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+});
- 2) ионы металлов, имеющие внешнюю 18-ти электронную оболочку (например, Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+});
- 3) нейтральные атомы d - элементов (например, Fe^0 , Co^0 , Ni^0).

Отметим, что ионы металлов большого размера с внешней 8-ми электронной оболочкой и малым зарядом обладают слабыми комплексообразующими свойствами. Это ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Как правило, они располагаются во внешней сфере комплексного соединения.

В качестве лигандов в комплексных соединениях чаще всего присутствуют отрицательно заряженные ионы (F^- , Cl^- , I^- , OH^- , NO_2^- , CN^- , SCN^-) либо полярные или легко поляризуемые молекулы (NH_3 , H_2O , CO).

Комплексообразователь обычно имеет свободные орбитали, а лиганды - неподеленные пары электронов. Если вакантные орбитали комплексообразователя и заполненные орбитали лигандов могут перекрываться, то между ними образуется ковалентная связь за счет неподеленной пары электронов лиганда. При этом наиболее распространенными значениями координационных чисел являются 2 (для комплексообразователя с зарядом +1), 4 или 6 (для комплексообразователя с зарядом +2) и 6 (для комплексообразователя с зарядом +3).

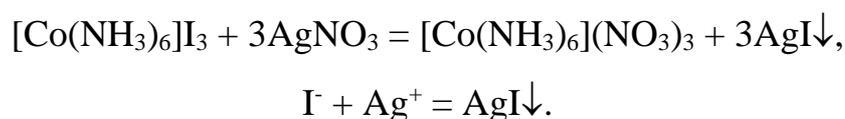
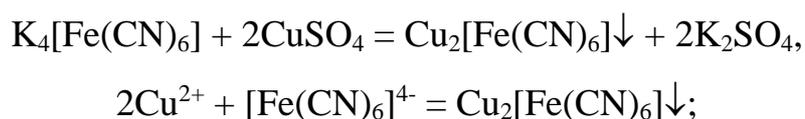
Зная частицы, образующие комплексное соединение, можно составить его химическую формулу. Например, запишем формулу комплексного соединения, состоящего из ионов K^+ , Cr^{3+} и NO_2^- . Первый шаг - выбор комплексообразователя. В данном случае комплексообразователем будет служить ион d - металла Cr^{3+} (ионы щелочных металлов, к которым относится ион K^+ , располагаются во внешней сфере). Вторым шагом - определение лигандов

и координационного числа. В качестве лигандов в комплексном соединении чаще всего выступают отрицательно заряженные ионы, в нашем случае - NO_2^- . Заряд комплексообразователя равен 3, следовательно, наиболее вероятное значение координационного числа будет равно 6. С учетом электронейтральности образуемого соединения формула комплексного соединения запишется следующим образом $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$.

9.7.2. Поведение комплексных соединений в водных растворах

Химическая связь между внутренней и внешней сферами комплексного соединения является электростатической, а между комплексообразователем и лигандами, как правило, донорно - акцепторной, причем лиганды являются донорами электронных пар, а центральные атомы - акцепторами этих пар.

Ионы внешней сферы комплексного соединения подвижны и вступают в обменные реакции:



Следует иметь в виду, что хотя лиганды, входящие в состав внутренней координационной сферы, связаны с комплексообразователем гораздо более прочными связями, чем ионы внешней сферы, все же прочность этих связей ограничена.

Количественно способность комплексного иона к диссоциации в растворе (устойчивость комплекса) характеризуется величиной **константы**

нестойкости. Ее можно получить, применив закон действующих масс к равновесию диссоциации комплексного иона.

Рассмотрим, например, раствор, содержащий комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, которые создают некоторую равновесную концентрацию ионов меди и молекул аммиака:



Константа нестойкости в этом случае приобретает вид:

$$K_{\text{н}} = \frac{C(\text{Cu}^{2+}) \cdot C^4(\text{NH}_3)}{C([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}.$$

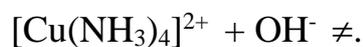
Константа нестойкости характеризует устойчивость комплекса, зависящую от прочности связи между нейтральным атомом и лигандами. Чем меньше значение константы нестойкости комплексного иона, тем он более прочен и устойчив в водном растворе.

Так, приливание щелочи к растворам солей $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведет к образованию осадка гидроксида меди только в одном случае.

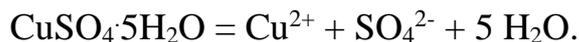
Комплексная соль $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ диссоциирует в водном растворе на комплексный ион и внешнюю сферу:



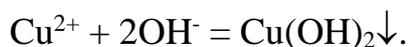
Комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ достаточно прочен, равновесной концентрации ионов Cu^{2+} , образующихся при его частичной диссоциации, недостаточно для протекания реакции образования осадка гидроксида меди:



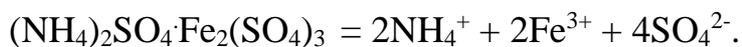
Соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не является комплексной и в водном растворе диссоциирует на все составляющие ее частицы:



Наличие в растворе несвязанных ионов Cu^{2+} обеспечивает образование осадка при добавлении щелочи:



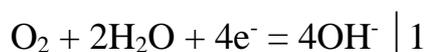
Существуют комплексные соединения, константа нестойкости для которых так велика, что они практически полностью распадаются в водных растворах на все составляющие их частицы. Например, железоаммониевые квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ не образуют устойчивый комплексный ион. В разбавленном водном растворе это соединение полностью диссоциирует на все составляющие его ионы:



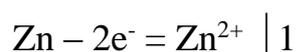
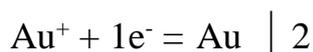
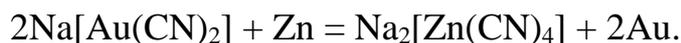
Подобные соединения с малоустойчивой внутренней сферой получили название двойных солей. В концентрированных водных растворах двойные соли наряду с простыми ионами содержат и комплексные ионы. Это свидетельствует о том, что резкой границы между комплексными и двойными солями нет. Двойная соль отличается от комплексной лишь степенью диссоциации комплексного иона: у двойной она практически полная, у комплексной - незначительная.

Отметим важное практическое значение комплексообразования для

промышленного извлечения золота из отвалов обогатительных фабрик. Соответствующий процесс реализуется при выщелачивании золота цианидными растворами. Золото – химически инертный металл, перевести его в водный раствор достаточно трудно. Однако это удается осуществить при орошении золотосодержащих отвалов цианидным раствором. Происходящий процесс комплексообразования уменьшает окислительно-восстановительный потенциал золота и металл окисляется кислородом воздуха, переходя при этом в растворимое соединение:



Из цианидного раствора золото вытесняют более активным металлом:



9.8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Обозначая электроны точками, приведите льюисовы символы атомов следующих элементов: Ca, Se, Br, B.
2. Предскажите химическую формулу соединения, образуемого следующими парами элементов: а) Zn и O, б) K и Se, в) Al и S, г) Zn и F, д) Sr и Br.
3. Приведите валентную структуру следующих молекул: SiH₄, H₂S, CO, N₂, H₂O, CS₂.
4. Укажите, к какому типу (ионному или ковалентному) принадлежат

следующие вещества: NH_3 , Br_2 , Cl_2O , BaCl_2 , FeO .

5. Определите, какие гибридные орбитали используются атомом углерода для образования химических связей в следующих соединениях: а) CH_4 , б) C_2H_6 , в) C_2H_2 , г) H_2CO_3 .

6. Поясните, что понимают под термином «перекрывание» атомных орбиталей.

7. Как могут перекрываться две атомарные p – орбитали при образовании молекулярной орбитали σ - или π - типа? Приведите соответствующий рисунок.

8. Почему связывающая молекулярная орбиталь, образованная атомными орбиталями двух взаимодействующих атомов, имеет более низкую энергию, чем исходные атомные орбитали?

9. Объясните, почему удаление электрона из молекулы O_2 делает связь в ней более прочной, тогда как удаление электрона из молекулы N_2 ослабляет в ней связь.

10. Назовите различия между следующими понятиями: а) локализованные и делокализованные связи, б) гибридные и негибридные орбитали, в) σ - и π - молекулярные орбитали.

11. Напишите уравнение диссоциации комплексной соли, заключив внутреннюю сферу в квадратные скобки: $\text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 5\text{NH}_3$.

12. Запишите выражение для константы нестойкости следующего комплексного соединения: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

13. В растворе какой соли образуется осадок при добавлении щелочи: $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ или $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

14. Напишите уравнения реакций ионного обмена, в результате которых образуются нерастворимые комплексные соединения: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{CuSO}_4$; $\text{CoCl}_2 + (\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Глава 10

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

10.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Во многих химических реакциях происходит изменение степени окисления атомов или ионов, образующих молекулы взаимодействующих веществ. Такие реакции относят к окислительно – восстановительным.

Степень окисления атома в химическом соединении - это условный заряд, которым обладал бы этот атом при полном смещении электронов, образующих химическую связь, к более электроотрицательному из взаимодействующих атомов.

Степень окисления атомов одного элемента в разных соединениях может быть различной. Когда химическая связь образована одинаковыми атомами, как, например, в молекуле H_2 , электроны распределяются между ними без преимущественного смещения к одному из них. Поэтому степень окисления каждого атома водорода в молекуле H_2 равна нулю.

Для определения степени окисления необходимо исходить из следующих положений:

1. Степень окисления атомов простых веществ равна нулю. Так, в H_2 , Cl_2 , N_2 , Al , Fe степень окисления атомов равна нулю, поскольку преимущественного смещения электронов, участвующих в образовании связи, не происходит.

2. В химических соединениях более электроотрицательным элементам приписывают отрицательные степени окисления, а менее электроотрицательным - положительные. Абсолютная величина степени окисления при-

близительно соответствует валентности элемента, или числу электронных пар, обобществляемых в связях, которые образует атом.

Например, водород в химических соединениях имеет степень окисления +1. Так, в HCl водороду приписывается степень окисления +1, а хлору степень окисления -1. Для водорода возможна отрицательная степень окисления -1, когда он связан с менее электроотрицательным элементом, как, например, в гидридах щелочных металлов NaH, LiH и т.п.

3. В любой молекуле сумма положительных и отрицательных степеней окисления всех атомов равна нулю. Например, в CO₂ кислороду приписывается степень окисления -2, поскольку он более электроотрицательный элемент. Следовательно, углероду нужно приписать степень окисления +4.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева позволяет найти закономерности, с помощью которых можно определять степени окисления элементов. Степени окисления элементов испытывают периодические изменения. Все щелочные металлы (главная подгруппа первой группы элементов) имеют в соединениях степень окисления +1. Эти металлы образуют химические связи с другими элементами, теряя один электрон. Элементы второй группы в химических соединениях находятся в состоянии окисления +2. В третьей группе наиболее часто встречающийся в природе элемент алюминий в соединениях всегда проявляет степень окисления +3.

Наиболее электроотрицательный элемент фтор проявляет степень окисления -1. Другие неметаллы имеют отрицательные степени окисления во всех случаях, когда они связаны с менее электроотрицательным элементом. Кислород всегда встречается в состоянии окисления -2 (исключения - фторид кислорода OF₂ и перекись водорода H₂O₂. В первом из этих соединений степень окисления кислорода +2, во втором, как и в других пероксидах, -1).

При обсуждении окислительно - восстановительных реакций принято считать вещество, понижающее степень окисления образующих его частиц, окислителем. Окислитель обладает повышенным сродством к электрону. Поскольку окислитель присоединяет электроны, он восстанавливается, т.е.

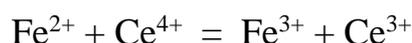
уменьшает свою степень окисления.

Аналогично вещество, которое отдает электроны, т.е. повышает степень окисления образующих его атомов или ионов, называется восстановителем.

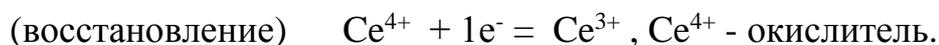
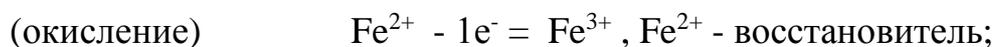
10.1.1. Составление уравнений методом окислительно - восстановительных полуреакций

В окислительно - восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления происходят совместно: если одно вещество присоединяет электроны и тем самым восстанавливается, то другое вещество должно отдавать электроны и, следовательно, окисляться. Окисление и восстановление идут одновременно, один из этих процессов не может происходить без другого. Тем не менее удобно рассматривать каждый из них отдельно.

Например, реакцию окисления иона Fe^{2+} ионом Ce^{4+} :



можно представить как совокупность двух процессов. Один из них – окисление Fe^{2+} , другой - восстановление Ce^{4+} :

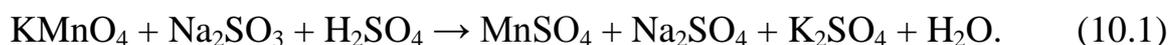


Такие уравнения, описывающие только окисление или только восстановление, называются полуреакциями. Число электронов, теряемое в процессе окисления, т. е. в полуреакции окисления, должно быть равно числу электронов, приобретаемых в полуреакции восстановления. Если это условие выполнено, при суммировании полуреакций может быть получено стехиометрически сбалансированное уравнение окислительно - восстановительной

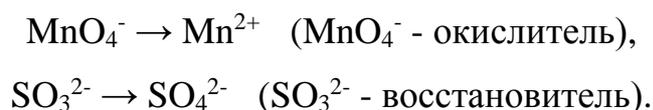
реакции.

На практике для уравнивания окислительно - восстановительных реакций применяется несколько методов, различающихся уровнем сложности и количеством дополнительно подбираемых стехиометрических коэффициентов. Более часто применяется так называемый ионно - электронный метод или метод полуреакций. Суть метода заключается в том, что окислитель, восстановитель, среду реакции и продукты взаимодействия записывают в виде ионов, если они - сильные электролиты. Процессы окисления и восстановления при этом рассматривают в виде полуреакций.

В качестве примера составим уравнение реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия, протекающей в кислой среде:



Для расстановки коэффициентов в уравнении реакции (10.1), выполним следующие действия. Сначала запишем в виде схемы две полуреакции, в одной из которых участвует окислитель, а в другой - восстановитель:



Затем уравниваем по отдельности каждую полуреакцию. При этом сначала уравниваем число атомов, подвергающихся окислению или восстановлению, затем остальные элементы и, наконец, заряды. Если реакция проводится в кислом водном растворе, к реагентам добавляют ионы H^+ и молекулы H_2O , чтобы уравнивать число атомов водорода и кислорода. Аналогично, для реакции в щелочной среде, при составлении полных полуреакций прибавляют OH^- и H_2O . Соответствующее правило отражено в таблице (10.1).

В полуреакции для перманганат – иона в обеих частях уравнения есть по одному атому марганца. Однако в левой части содержатся четыре атома

кислорода, тогда как в правой части нет ни одного. Чтобы уравнять четыре атома кислорода, содержащиеся в MnO_4^- , следует ввести в число продуктов четыре молекулы H_2O :



Таблица 10.1

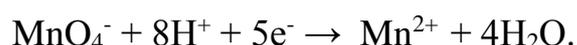
Добавление и связывание ионов кислорода при составлении полуреакций окисления – восстановления

Характер среды	Добавление ионов O^{2-}	Связывание ионов O^{2-}
кислая	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
нейтральная	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$
щелочная	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$

Для того чтобы уравнять восемь атомов водорода, которые появились после предыдущей операции среди продуктов, добавим к исходным реагентам 8H^+ :

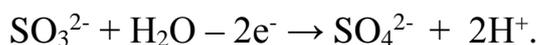


На этой стадии в обеих частях полуреакции (10.2) содержится равное число атомов каждого элемента, но необходимо уравнять и заряды. Суммарный заряд реагентов в левой части составляет $+8 + (-1) = +7$, заряд продуктов равен $+2 + 4 \cdot (0) = +2$. Чтобы уравнять заряды, к левой части полуреакции (10.2) надо добавить пять электронов:



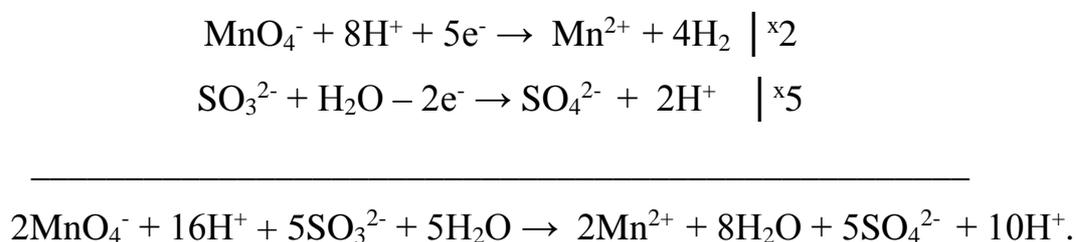
Выполнив аналогичные действия для сульфит - иона, придем к следу-

ющей полуреакции окисления:

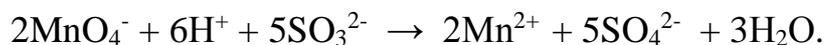


На последней стадии уравнение каждой полуреакции умножают на такой множитель, чтобы число электронов, присоединяемое в одной полуреакции, совпало с числом электронов, отдаваемых в другой полуреакции. Затем полуреакции суммируют и получают сбалансированное уравнение полной реакции.

В рассматриваемом примере полуреакцию с перманганат - ионом следует умножить на 2, а полуреакцию с сульфит - ионом умножить на 5. Полное сбалансированное уравнение представляет собой сумму полуреакций:



После сокращения в левой и правой части суммарного уравнения ионов водорода и молекул воды получим:



Теперь запишем полное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме:



Отметим, что уравнение составлено верно, если число атомов каждого химического элемента в левой и правой части уравнения совпадает.

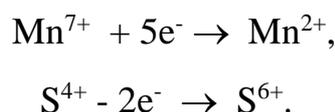
Метод полуреакций - не единственный метод уравнивания окисли-

тельно – восстановительных взаимодействий. Отметим другой распространенный метод, называемый методом электронного баланса. В качестве примера рассмотрим ту же реакцию перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде.

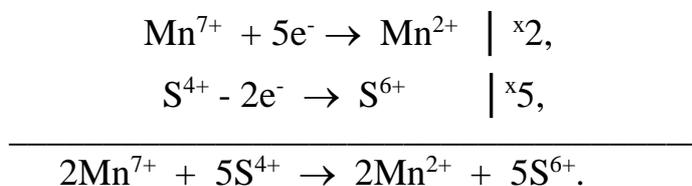
Для уравнивания реакции методом электронного баланса, поступают следующим образом:

1. Определяют степень окисления каждого элемента в обеих частях уравнения для выяснения, какие элементы подвергаются окислению и восстановлению. В рассматриваемом примере степень окисления марганца изменяется от +7 в MnO_4^- до +2 в Mn^{2+} , а степень окисления серы изменяется от +4 в SO_3^{2-} до +6 в SO_4^{2-} .

2. Определяют изменение степени окисления каждого элемента при окислении или восстановлении. Эти изменения представляют в виде схемы:



3. С учетом установленных изменений степеней окисления, уравнивают число электронов, отдаваемых ионом S^{4+} (восстановитель), и число электронов, присоединяемых ионом Mn^{7+} (окислитель):



4. После определения коэффициентов для окислителя и восстановителя, методом подбора уравнивают число атомов остальных элементов.

В рассмотренном примере итоговое уравнение реакции идентично тому, что было получено методом полуреакций (ионно – электронным методом).

Однако метод полуреакций менее трудоемок в плане дополнительного уравнения ионов, сохраняющих степень окисления, и, кроме этого, позволяет подбирать среду реакции, если она заранее не известна.

Отметим, если в каждой из окислительно - восстановительных пар (в каждой из полуреакций) переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют комплементарной, если неодинаковое - некомплементарной.

Комплементарная реакция:



Некомплементарная реакция:



Некомплементарные окислительно - восстановительные реакции обычно медленнее комплементарных, так как в случае некомплементарного взаимодействия механизм реакции более сложный, связанный с образованием промежуточных соединений.

Те реакции, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов, проходят быстро. Медленно протекают окислительно - восстановительные реакции, в которых перенос электронов осуществляется атомами или группами атомов и сопровождается их перегруппировкой, например, реакции с участием перманганат (MnO_4^-) или бихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) - ионов. Некоторые реакции по этой причине практически не идут, например, реакция с участием пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$, так как скорость ее чрез-

вычайно мала из - за необходимости разрушить устойчивую структуру иона ClO_4^- .

10.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Любой контакт поверхности металла с раствором электролита сопровождается распределением зарядов в виде двойного электрического слоя. При этом возникающая разность потенциалов на границе металл - электролит определяется следующими процессами:

1) ионизация металла с образованием положительных ионов и свободных электронов («электронный газ»):

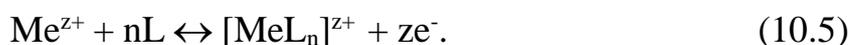


Данный процесс обусловлен особым строением кристаллической решетки металла, в узлах которой расположены катионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами внешних электронных оболочек;

2) сольватация катионов при взаимодействии с молекулами L растворителя:



Суммарный процесс можно представить следующей реакцией:



Каждому из процессов (10.3) и (10.4) соответствует свой тепловой эффект. Так, диссоциация протекает с поглощением энергии U_d , а сольватация с выделением U_{solv} . Поэтому соотношение U_d / U_{solv} фактически определяет направление результирующего процесса (10.5). Например, когда $U_{\text{solv}} > U_d$,

происходит переход катионов металла в раствор.

Переход катионов в раствор характерен для активных металлов, например, для Zn, Cd, Fe. При этом раствор около поверхности металла приобретает избыточный положительный заряд, а поверхность металла - отрицательный; на границе металл – раствор возникает скачок потенциала. По мере увеличения концентрации катионов в растворе у поверхности металла выход ионов из металла уменьшается, а процесс их обратной адсорбции из раствора, наоборот, интенсифицируется. При равенстве скоростей этих процессов устанавливается динамическое равновесие.

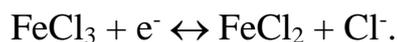
Сольватированные (гидратированные – в случае водных растворов) катионы металла в растворе и оставшиеся в кристаллической решетке электроны образуют двойной электрический слой. Изменение потенциала ϕ в этом слое суммарно складывается из скачка потенциала ψ в слое жестко ориентированных катионов у поверхности металла (так называемый адсорбционный слой) и скачка потенциала ψ' в менее упорядоченном размытом слое (так называемый диффузный слой): $\phi = \psi + \psi'$.

В противоположность рассмотренному случаю, из менее активных металлов, таких как Au, Ag, Cu катионы в раствор практически не переходят. Для этих металлов $U_{\text{solv}} < U_{\text{d}}$. Поэтому, если, например, металлическое серебро контактирует с раствором собственной соли, преобладает переход катионов серебра из раствора на поверхность металла. В результате поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор – отрицательно.

Отметим существование еще одного механизма образования скачка потенциала. Двойной электрический слой также образуется при контакте инертного металла, например, Pt с раствором, содержащим окисленную или восстановленную форму какого - либо соединения.

Так, ион Fe^{3+} в растворе FeCl_3 в отсутствие восстановителей не может проявить окислительной способности. Однако, если в раствор поместить ме-

таллическую платину, то катион Fe^{3+} способен отнять от поверхности металла один электрон и восстановиться до состояния Fe^{2+} :



В результате поверхность платины приобретает положительный заряд, а прилегающий слой раствора – отрицательный за счет избытка ионов Cl^- . Возникающий положительный потенциал на платине будет тем выше, чем больше окислительная способность катиона металла в растворе. В общем случае этот потенциал определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной формы ионов в растворе и характеризует окислительно - восстановительную активность системы, например: Fe^{2+} , Fe^{3+}/Pt . Такой потенциал называют окислительно - восстановительным потенциалом.

Следует помнить, что во всех рассмотренных выше случаях причиной возникновения скачка потенциала является именно окислительно - восстановительный процесс на поверхности металла, погруженного в раствор электролита. Следовательно, значение этого потенциала также характеризует окислительно - восстановительные свойства системы.

Г. Нернст, изучая потенциалы различных электродных систем, установил, что величина этих потенциалов определяется следующими факторами:

- 1) природой веществ, составляющих окислительно - восстановительную систему (каждое вещество характеризуется своим значением потенциала);
- 2) соотношением между активностями (концентрациями) этих веществ;
- 3) температурой системы.

Соответствующая зависимость выражается уравнением, носящем имя автора - **Г. Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (10.6)$$

где E^0 - стандартный электродный потенциал; n - число электронов, принимающих участие в электродном процессе; R - универсальная газовая постоянная; T - температура; F - постоянная Фарадея; a_{Ox} , a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм компонентов системы.

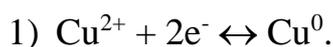
Физический смысл величины E^0 вытекает из уравнения (10.6): стандартный электродный потенциал – это потенциал системы при активности всех ее компонентов, равных единице. При выполнении данного условия $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$, получаем $\lg 1 = 0$ и $E = E^0$.

В том случае, если отдельные компоненты системы находятся в твердом состоянии или представляют собой газы, парциальное давление которых составляет одну атмосферу, их можно исключить из уравнения Нернста, т.к. их активности равны единице. Активности остальных компонентов следует возвести в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении окислительно - восстановительной реакции.

Отметим, что на практике для удобства в уравнение Нернста записывают молярные концентрации компонентов, а не их активности. Также часто постоянные величины объединяют в одну константу. Тогда для комнатной температуры (25 °C) уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}.$$

Рассмотрим в качестве примера общий вид уравнения Нернста для различных систем:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+}).$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}.$$

Часто на ход окислительно - восстановительного процесса оказывает большое влияние характер среды. Иногда влияние среды на ход окислительно - восстановительного процесса так велико, что некоторые реакции могут осуществляться только в кислой или щелочной среде.

От pH среды нередко зависит и количество электронов, присоединяемых молекулой (ионом) окислителя или отдаваемых молекулой (ионом) восстановителя. Так, например, перманганат калия KMnO_4 при диссоциации в водных растворах образует ионы MnO_4^- . Эти ионы, выступая в роли окислителя, в кислой среде восстанавливаются с образованием иона Mn^{2+} , в сильнощелочной - с образованием MnO_4^{2-} - иона, в слабощелочной и нейтральной - с образованием молекул MnO_2 .

Обычно при анализе окислительно - восстановительного процесса его разбивают на две полуреакции:

1) восстановительную, включающую ион (атом) - восстановитель, вместе со своей окисленной формой;

2) окислительную, включающую ион (атом) - окислитель, вместе со своей восстановленной формой.

Часто полуреакции включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы H^+ и OH^- среды. Любая полуреакция, являющаяся в одной окислительно - восстановительной реакции окислительной, может выступить в другой реакции в роли восстановительной.

Для решения вопроса, может ли одна полуреакция по отношению к другой полуреакции выступить в качестве восстановительной или окисли-

тельной, используют таблицу стандартных электродных потенциалов (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Значения стандартных электродных потенциалов

Окислительно – восстановительная полуреакция	E^0 , В
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	+0,799
$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1,66
$Ba^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ba$	-2,90
$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$	+1,065
$Ca^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ca$	-2,87
$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd$	-0,403
$Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	+1,359
$Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$	-0,277
$Co^{3+} + e^- \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,842
$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0,74
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0,37
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0,440
$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0,000
$Hg_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2Hg$	+0,789
$2Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	+0,920
$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	+0,854
$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$	-3,05
$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2,37
$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn$	-1,18
$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na$	-2,71

$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,28
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

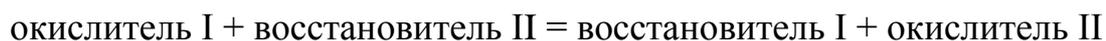
В таблице 10.2 каждая из окислительно - восстановительных полуреакций охарактеризована величиной стандартного электродного потенциала при 25 °С. Чем больше значение потенциала E° , тем выше окислительная способность. Окисленная форма иона (атома) в полуреакции, имеющей более высокое значение E° , может принимать электроны от восстановленной формы другого иона (атома) из полуреакции, имеющей меньшее значение E° . После перехода электронов окисленная форма иона (атома) в первой полуреакции (высшая степень окисления) превращается в восстановленную форму (низшая степень окисления), а восстановленная форма иона (атома) второй полуреакции - в окисленную. Например, ионы MnO_4^- в кислой среде ($E^\circ = 1,51 \text{ В}$) могут служить окислителями для хлорид - ионов Cl^- ($E^\circ = 1,36 \text{ В}$), превращая их в молекулы Cl_2 , переходя при этом в ионы Mn^{2+} .

Потенциалы полуреакций указывают, насколько легко окисляются или восстанавливаются соответствующие частицы. Чем более положительна величина E° для полуреакции, тем больше тенденция к протеканию этой полуреакции в том направлении, в котором она записана.

К наиболее распространенным окислителям относятся галогены, кислород и такие анионы, как, например, MnO_4^- , ClO_3^- и NO_3^- , в которых центральный атом имеет высокую положительную степень окисления. В качестве окислителей иногда также используются ионы металлов с высокими положительными степенями окисления, как, например, Ce^{4+} , который легко восстанавливается до Ce^{3+} .

В качестве восстановителей часто используются водород H_2 и многие металлы. Растворы восстановителей трудно хранить длительное время, поскольку они взаимодействуют с присутствующим в воздухе O_2 , являющимся хорошим окислителем.

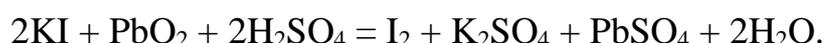
Разность между стандартными потенциалами полуреакций определяет возможность протекания интересующей реакции. Предположим, речь идет об осуществлении окислительно - восстановительного взаимодействия:



с известными потенциалами $E^0_{(\text{окислитель I} / \text{восстановитель I})}$ и $E^0_{(\text{окислитель II} / \text{восстановитель II})}$.

Решить вопрос о возможности протекания данного взаимодействия можно путем сравнения величины потенциала полуреакции, используемой в качестве окислительной ($E^0_{(\text{окислитель I} / \text{восстановитель I})}$) и потенциала полуреакции, используемой в качестве восстановительной ($E^0_{(\text{окислитель II} / \text{восстановитель II})}$). Реакция будет протекать в прямом направлении (слева направо) при большем потенциале первой полуреакции. Если же для первой полуреакции потенциал меньше, предполагаемая реакция не пойдет; принципиально возможной будет обратная реакция.

Например, выясним, в каком направлении будет протекать реакция между диоксидом свинца PbO_2 и иодидом калия KI в кислой среде:



Для ответа на поставленный вопрос сравним величины соответствующих окислительно – восстановительных потенциалов: $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = + 1,68 \text{ В}$; $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = + 0,53 \text{ В}$. Первый потенциал больше, следовательно, окислителем будет выступать PbO_2 , а рассматриваемая реакция будет протекать слева направо.

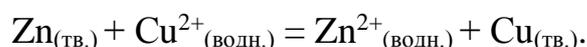
10.3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В принципе энергию, выделяющуюся в любой самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции, можно непосредственно исполь-

зовать для выполнения электрической работы. Это осуществлено в гальваническом элементе, представляющем собой устройство, в котором перенос электронов происходит по внешнему пути, а не непосредственно между реагентами.

Одна из таких самопроизвольных реакций происходит, если кусочек цинка поместить в раствор, содержащий ионы Cu^{2+} . При протекании этой реакции голубая окраска раствора, характерная для ионов Cu^{2+} , исчезает, и на поверхности цинка начинает осаждаться металлическая медь. Одновременно происходит растворение цинка.

Эти превращения описываются уравнением:



На рис. 10.1 показан гальванический элемент, в котором используется данная окислительно - восстановительная реакция между Zn и Cu^{2+} . На ри-

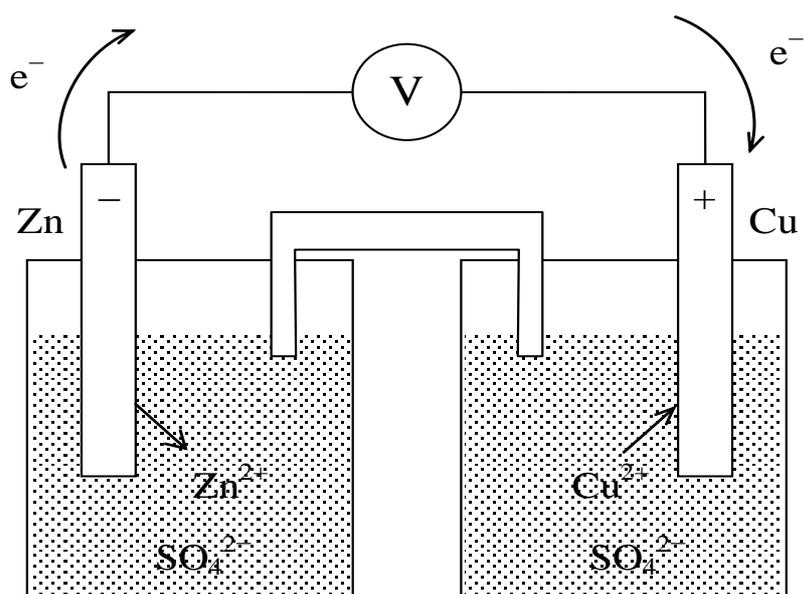
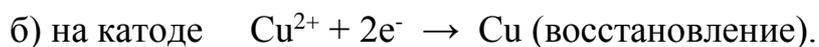


Рис. 10.1. Медно – цинковый гальванический элемент

сунке видно, что металлический цинк и $\text{Cu}^{2+}_{(\text{водн.})}$ не находятся в непосредственном контакте друг с другом. Следовательно, Cu^{2+} может восстанавливаться только в результате перетекания электронов по проводнику, соединяющему цинковый и медный электроды (т. е. по внешней цепи).

По определению электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, а электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом. Чтобы запомнить эти определения, полезно воспользоваться следующим мнемоническим правилом: слова «окисление» и «анод» начинаются с гласных букв, а «восстановление» и «катод» - с согласных.

В рассматриваемом примере Zn является анодом, а Cu - катодом:



Гальванический элемент можно рассматривать как устройство, состоящее из двух полуэлементов. Один из них соответствует процессу окисления, а другой - процессу восстановления. При окислении металлического цинка на аноде появляются свободные электроны. Они перемещаются по внешней цепи к катоду, где происходит их поглощение ионами Cu^{2+} . Электроны самопроизвольно перемещаются от отрицательного электрода к положительному, следовательно, анод является отрицательным электродом, а катод - положительным.

Во время работы гальванического элемента, изображенного на рис. 10.1, окисление Zn приводит к появлению дополнительных ионов Zn^{2+} в анодном пространстве элемента. Если не провести нейтрализацию их положительного заряда, дальнейшее окисление приостановится. Подобно этому восстановление Cu^{2+} вызывает появление избыточного отрицательного заряда в растворе в катодном пространстве. Избежать накопления избыточных зарядов в приэлектродном пространстве можно, используя «солевой мостик». Солевой мостик представляет собой U - образную трубку, содержащую раствор какого

- либо сильного электролита (NaNO_3 , NH_4Cl), ионы которого не реагируют с другими ионами в гальваническом элементе, а также с материалами, из которых сделаны электроды. Концы U - образной трубки закрывают фильтровальной бумагой, чтобы при перевертывании трубки электролит не вылился из нее.

При протекании на электродах процессов окисления и восстановления ионы из солевого мостика проникают в анодное и катодное пространство гальванического элемента и нейтрализуют избыточные заряды.

10.3.1. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента

Перемещение электронов по внешней цепи гальванического элемента обусловлено так называемой электродвижущей силой (сокращенно ЭДС) элемента. ЭДС измеряется в единицах электрического напряжения (вольтах) и иначе называется напряжением, или потенциалом, гальванического элемента. Один вольт представляет собой ЭДС, необходимую для того, чтобы заряд в 1 Кл приобрел энергию в 1 Дж: $1\text{В} = 1\text{ Дж/Кл}$.

Точное измерение ЭДС гальванического элемента требует применения специальных приборов. Эти измерения выполняют таким образом, чтобы через гальванический элемент протекал ничтожно малый ток. Если допустить протекание значительного тока, кажущееся напряжение гальванического элемента понижается, так как он обладает внутренним сопротивлением. Кроме этого, вокруг электродов произойдет изменение концентраций ионов, что вызовет изменение электродных потенциалов.

ЭДС, создаваемая гальваническим элементом, обозначается буквой E. Если гальванический элемент работает при стандартных условиях, то он создает стандартную ЭДС, обозначаемую символом E° . Напомним, что стандартным условиям соответствуют 1 моль/л концентрация реагентов и продуктов в растворах и давление в 1 атм для газообразных участников реакций.

Медно - цинковый гальванический элемент в стандартных условиях создает ЭДС величиной 1,10 В.

ЭДС любого гальванического элемента зависит от протекающей в нем реакции, от концентраций реагентов и продуктов, от температуры.

Непосредственное измерение потенциалов анода и катода по отдельности невозможно. Однако, если одной полуреакции условно приписать стандартный электродный потенциал, то стандартные потенциалы других полуреакций можно определять относительно этого условного эталона. В качестве такого условного эталона выбрана полуреакция, соответствующая восстановлению ионов H^+ с образованием молекул H_2 . Ей условно приписывается стандартный потенциал, равный 0 В:



Гальванический элемент, в котором протекает реакция, например, между Zn и H^+ , характеризуется окислительно – восстановительным процессом:



Окисление цинка происходит в анодном, а восстановление H^+ - в катодном отделении. В подобном гальваническом элементе работающий при стандартных условиях ($C(H^+) = 1$ моль/л и $P(H_2) = 1$ атм.) стандартный водородный электрод состоит из платиновой проволоки и платиновой фольги, покрытой тонко измельченной платиной – платиновой чернью. Электрод заключен в стеклянную трубку, в которой собирается газообразный водород, выделяющийся над поверхностью платины.

Описанный гальванический элемент создает стандартную ЭДС $E^0 = 0,76$ В. Принимая во внимание потенциал стандартного водородного

электрода ($E^0 = 0$), можно вычислить стандартный потенциал Zn:

$$E^0_{\text{элемента}} = E^0_{\text{катод}} - E^0_{\text{анод}}, \quad 0,76 \text{ В} = 0 - E^0_{\text{анод}}.$$

Таким образом, цинку приписывается стандартный потенциал, составляющий - 0,76 В.

Стандартные потенциалы других электродных полуреакций устанавливаются путем измерений ЭДС гальванических элементов аналогичным образом.

Данные об электродных потенциалах приведены в табл. 10.2. Комбинируя между собой соответствующие реакции, можно по их электродным потенциалам вычислять стандартные ЭДС самых разнообразных гальванических элементов.

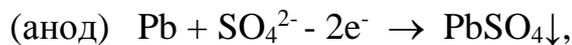
10.3.2. Гальванические элементы, применяемые на практике

Гальванические элементы получили широкое применение как удобные источники энергии, важным достоинством которых является компактность. Для создания гальванического элемента в принципе подходит любая самопроизвольная окислительно - восстановительная реакция. Лабораторные образцы гальванических элементов с солевым мостиком позволяют понять принцип действия электрохимического элемента. Однако они неудобны для практического использования.

Ниже рассмотрено устройство распространенных электрических батарей, применяемых на практике. Электрическая батарея, как правило, представляет собой несколько соединенных друг с другом гальванических элементов. При последовательном соединении нескольких гальванических элементов ЭДС батареи равна сумме ЭДС отдельных элементов.

Свинцовая аккумуляторная батарея

Одним из вариантов широко применяемых гальванических элементов является свинцовая аккумуляторная батарея. Свинцовая аккумуляторная батарея напряжением 12 В, используемая в автомобилях, состоит из шести гальванических элементов, каждый из которых дает напряжение 2 В. Анод такого элемента выполнен из свинца, а катод - из диоксида свинца PbO_2 , заполняющего металлическую решетку. Оба электрода погружены в серную кислоту. В процессе разрядки батареи в ней протекают электродные реакции:



Между Pb и PbO_2 не должно быть прямого физического контакта. Чтобы предотвратить соприкосновение электродов, между ними помещают перегородки из стекловолокна. Для повышения силы снимаемого тока в каждом элементе помещено несколько анодных и катодных пластин.

Из уравнения (10.7) видно, что в процессе разряда свинцовой аккумуляторной батареи расходуется серная кислота. Концентрированная серная кислота имеет высокую плотность, но в процессе разрядки батареи плотность электролита уменьшается.

Электролит в свежезаряженной батарее имеет плотность 1,25 - 1,30 г/см³. Если его плотность становится ниже 1,20 г/см³, батарея нуждается в перезарядке. Плотность электролита измеряют с помощью ареометра. Это устройство снабжено поплавком, глубина погружения в жидкость которого зависит от ее плотности.

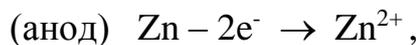
Для заряда свинцовой аккумуляторной батареи используется внешний источник энергии, позволяющий обращать направление самопроизвольной окислительно - восстановительной реакции (10.7).

Перезарядка возможна благодаря тому, что PbSO_4 , образующийся во время разряда батареи, не отделяется от электродов. Поэтому при подключении внешнего источника энергии электроны перетекают с одного электрода на другой, а PbSO_4 превращается в Pb на одном электроде и в PbO_2 на другом, т. е. вновь образуются вещества, имевшиеся в свежезаряженной батарее. При слишком быстрой зарядке батареи возможно разложение воды на H_2 и O_2 . Смесь H_2 и O_2 взрывоопасна, кроме того, эта вторичная реакция приводит к сокращению срока службы батареи. Выделение газообразных водорода и кислорода приводит к механическому удалению Pb , PbO_2 или PbSO_4 с поверхности электродов и их накоплению в виде шлама в нижней части батареи. Со временем это может вызвать короткое замыкание в батарее и вывести ее из строя.

Сухой элемент

Разновидность гальванических элементов, называемая сухим элементом, получила широкую известность благодаря тому, что этот элемент используется для питания компактных электрических фонарей, радиоприемников и другой бытовой электронной техники.

В одном из вариантов изготовления сухого элемента анод выполняется в виде цинковой оболочки, наполненной влажной пастой из MnO_2 , NH_4Cl и угольного порошка. В пасту погружен инертный катод - графитовый стержень. Снаружи сухой элемент имеет декоративную защитную оболочку из картона или полимерного материала. В этом гальваническом элементе протекают следующие электродные реакции:

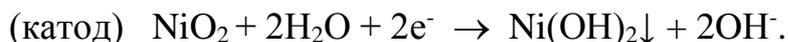
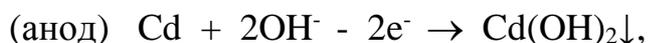


В другом варианте (щелочном) вместо NH_4Cl используется KOH . Анодная реакция и в этом случае включает окисление Zn , а катодная реакция - восстановление MnO_2 . Сухой элемент такого типа обладает большей работоспособностью, чем кислый, поскольку в нем не возникает коррозии цинкового анода, имеющей место при взаимодействии металла с NH_4Cl в присутствии влаги. Однако щелочные сухие элементы дороже. В любом варианте сухой элемент дает напряжение около 1,5 В.

Щелочной аккумулятор. Никель – кадмиевая батарея

Поскольку сухие элементы нельзя перезаряжать, их приходится заменять. Поэтому большое распространение получила никель - кадмиевая перезаряжаемая батарея, удобная для применения в различных бытовых приборах, питаемых аккумуляторами, и в переносных электронных устройствах. Анод этой батареи изготавливается из металлического кадмия, катод – из диоксида никеля. В качестве электролита используется щелочь (KOH , LiOH).

При работе батареи протекают следующие электродные реакции:



Как и в свинцовой аккумуляторной батарее, в никель - кадмиевой батарее продукты реакции не отделяются от электродов. Это позволяет легко проводить обратные реакции при перезарядке. Поскольку ни на стадии раз-

ряда, ни на стадии заряда не происходит выделения газов, никель - кадмиевую батарею можно герметизировать, что представляет собой значительное удобство при эксплуатации.

Топливный элемент

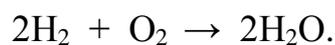
Многие вещества могут быть использованы в качестве топлива, так как их взаимодействие с кислородом воздуха сопровождается экзотермическим тепловым эффектом. Получаемую при горении тепловую энергию нередко превращают в электрическую энергию. Поскольку горение представляет собой окислительно - восстановительную реакцию, последнюю можно использовать для прямого получения электрического тока, создав соответствующий гальванический элемент.

Прямое преобразование химической энергии в электрическую имеет большие преимущества по сравнению с обычным способом превращения химической энергии сначала в тепловую и лишь после этого в электрическую. При получении электрической энергии из тепловой последнюю используют для превращения воды в пар. Затем пар приводит в действие турбину, которая вращает генератор. При превращении энергии из одной формы в другую или при ее передаче от одного вещества к другому происходят неизбежные потери энергии. Обычно в электрическую энергию удастся превратить не более 40 % энергии, полученной в результате сгорания топлива; остальная часть рассеивается в окружающую среду. Прямое получение электрической энергии из топлива при помощи гальванических элементов обеспечивает более высокий коэффициент преобразования химической энергии топлив в электрическую энергию. Гальванические элементы, в которых реагентами служат способные к горению вещества, называются **топливными элементами**.

Одной из возникающих при разработке топливных элементов проблем является высокая температура, сопровождающая работу большинства подобных элементов. Разработан низкотемпературный топливный элемент, в

котором используется H_2 , но пока что этот топливный элемент дорог для широкого применения.

В кислородно - водородном топливном элементе протекают следующие электродные реакции:



Электроды данного элемента выполнены в виде полых трубок из пористого прессованного угля, пропитанного катализатором; электролитом служит KOH (рис. 10.2). Топливный элемент работает до тех пор, пока не прекращается подача реагентов.

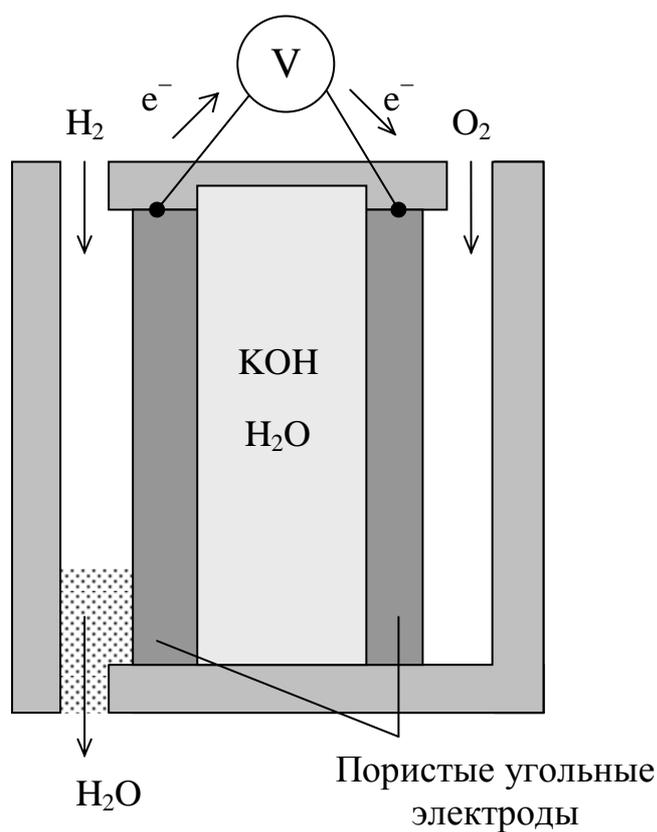


Рис. 10.2. Кислородно - водородный топливный элемент

10.4. ЭЛЕКТРОЛИЗ

С помощью гальванических элементов можно использовать самопроизвольные окислительно - восстановительные реакции для получения электрической энергии. С другой стороны, источник электрической энергии позволяет проводить несамопроизвольные окислительно - восстановительные реакции, например, разлагать расплавленный хлорид натрия на составляющие его элементы: $2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

Подобные процессы, которые можно осуществить за счет энергии внешнего источника электрического тока, называются реакциями электролиза и проводятся в электролитических ячейках (электролизерах). Электролитическая ячейка состоит из двух электродов, погруженных в расплавленную соль или водный раствор. Электрическую энергию для проведения электролиза получают от внешнего источника постоянного электрического тока.

Электролиз – это совокупность окислительно - восстановительных процессов, протекающих на электродах под действием внешнего источника постоянного тока.

При электролизе расплавленного NaCl ионы Na^+ притягиваются и затем присоединяют электроны на отрицательном электроде, восстанавливаясь до металла. Точно так же происходит перемещение ионов Cl^- к положительному электроду, где они отдают электроны и окисляются (рис. 10.3)

Как и в гальваническом элементе, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а электрод, на котором происходит окисление, называется анодом. В рассматриваемом случае в электролитической ячейке протекают следующие реакции:

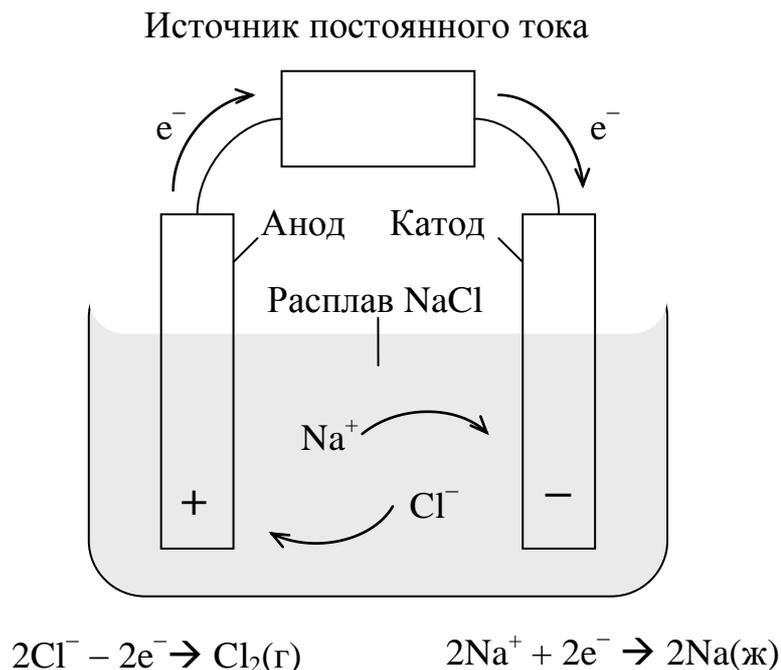
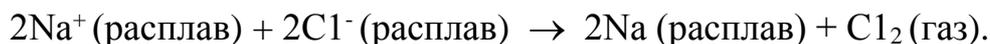
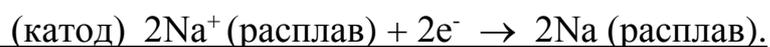
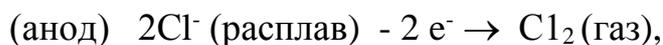


Рис. 10.3. Схема электролиза расплавленного NaCl

Рассмотренный процесс электролиза хлорида натрия используется для промышленного получения щелочного металла. Расплавленный NaCl подвергают электролизу в специальном электролизере, сконструированном таким образом, чтобы Na и Cl₂ не могли вступить в контакт друг с другом и снова образовывать NaCl. Кроме того, предусмотрено, чтобы натрий не вступал в контакт с воздухом и не образовывал оксид.

10.4.1. Электролиз водных растворов электролитов

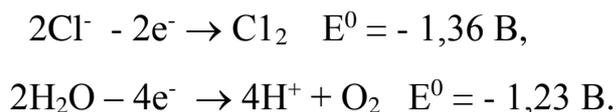
При электролизе водных растворов солей необходимо учитывать

наличие конкурирующих процессов на катоде и аноде из-за присутствия молекул воды. Это вызвано тем, что, например, на катоде в первую очередь будут восстанавливаться ионы с большим значением электродного потенциала. Так, натрий нельзя получить электролизом водного раствора NaCl, потому что на катоде ионы водорода молекул воды восстанавливаются легче, чем ион Na⁺ в растворе:



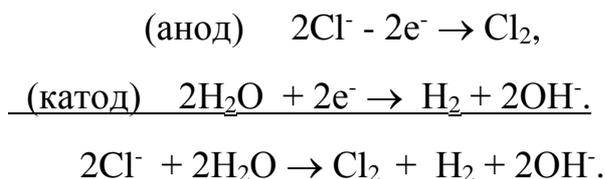
Следовательно, при электролизе водного раствора NaCl на катоде вместо натрия должен выделяться газообразный водород.

На другом электроде - аноде в случае рассматриваемой соли возможно окисление Cl⁻ или H₂O:



Эти стандартные окислительные потенциалы отличаются друг от друга не слишком сильно, но из их сравнения следует, что молекулы H₂O должны окисляться с большей легкостью, чем ионы Cl⁻. Однако для осуществления реакции иногда требуется намного более высокое напряжение, чем то, которое указывают электродные потенциалы. Дополнительное напряжение, необходимое для проведения электролиза, называется **перенапряжением**. Электроосаждению металлов соответствуют низкие значения перенапряжения, но перенапряжения, соответствующие выделению газообразного водорода или газообразного кислорода, обычно весьма значительны. В рассматриваемом примере перенапряжение, необходимое для образования H₂, настолько велико, что Cl⁻ окисляется легче, чем H₂O. По этой причине при электролизе водных

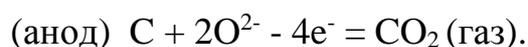
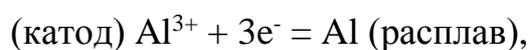
растворов NaCl (рассолов) образуются H₂ и Cl₂, если только концентрация Cl⁻ не слишком низка. При этом протекают следующие реакции:



Для образования H₂ и Cl₂ из раствора при стандартных условиях требуется минимальное напряжение 2,06 В. На практике для проведения электролиза используют более высокое напряжение, что объясняется наличием внутреннего сопротивления электролитической ячейки, а также отмеченным выше перенапряжением.

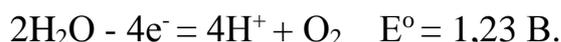
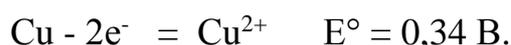
При электролизе водных растворов активных металлов, как, например, Na, Ca, Mg и Al, характеризующихся довольно большими отрицательными значениями стандартных электродных потенциалов, вместо соответствующего металла на катоде выделяется H₂. Поэтому такие активные металлы получают электролизом расплавов их солей. Выше мы уже кратко обсудили электролитическое получение натрия. Рассмотрим еще один пример - получение алюминия.

Для промышленного получения алюминия используют оксид Al₂O₃, добываемый в виде минерала боксита. Оксид алюминия не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления свыше 2000 °С. Поэтому после предварительной очистки Al₂O₃ растворяют в расплавленном криолите Na₃AlF₆, в результате чего образуется расплав, проводящий электрический ток. Расплавленную смесь подвергают электролизу при температуре около 950 °С, используя угольные электроды. При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде – кислород, взаимодействующий с материалом анода:



10.4.2. Электролиз с активным анодом

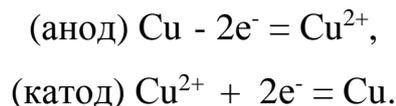
Обсуждая электролиз расплава или раствора NaCl, мы считали электроды инертными. Это означает, что сами электроды в процессе электролиза не вступают в реакцию, а просто служат поверхностями, на которых происходят окисление и восстановление. Однако в электролитическом процессе получения алюминия анод вступает в реакцию. Следовательно, электродные реакции включают не только окисление и восстановление растворителя и растворенных веществ, но и самих электродов. При электролизе водных растворов металлический электрод окисляется, если его потенциал меньше окислительно – восстановительного потенциала воды. Например, медь окисляется легче, чем вода:



К одному из многих интересных применений таких электролизных процессов относится рафинирование, или очистка, металлической меди. В промышленности соединения меди восстанавливают с помощью химических восстановителей. Например, для восстановления меди в CuS через расплавленную руду продувают воздух: $\text{CuS} + \text{O}_2 = \text{Cu} + \text{SO}_2$.

Полученная таким способом металлическая медь называется губчатой; она имеет чистоту приблизительно 99 % и содержит примеси железа, цинка, золота и серебра, а также других веществ. Некоторые примеси значительно снижают электропроводность металлической меди. Поэтому медь, идущую на изготовление электрических проводов, подвергают дальнейшей очистке. Такую очистку проводят путем электролиза. Губчатую медь помещают в элек-

тролизер и подключают к внешнему источнику тока в качестве анода. Тонкие листы чистой меди играют роль катода; электролитом служит раствор CuSO_4 . При пропускании электрического тока медь растворяется на аноде и осаждается на катоде:



Такие металлы, как цинк и железо, которые окисляются легче, чем медь, вместе с ней растворяются на аноде. Поскольку они восстанавливаются труднее, чем медь, регулируя напряжение, можно предотвратить их осаждение на катоде. Такие металлы, как серебро и золото, которые окисляются труднее, чем медь, не растворяются на аноде. По мере растворения меди они падают с анода и скапливаются под ним на дне ванны в виде ила. Анодный ил периодически извлекают из электролитической ванны в процессе ее очистки. Он служит важным источником получения золота и серебра.

Другим интересным применением электролиза является покрытие металлов. Если, например, в описанной выше электролитической ячейке вместо меди сделать катодом какой-либо другой металл, в процессе электролиза на нем будет образовываться медное покрытие. Вместо меди можно нанести другой металл. При этом предмет, на который хотят нанести покрытие, делают катодом в электролитической ячейке. Металл, который наносят на другие поверхности, делают анодом. Нанесенное покрытие защищает различные предметы от коррозии и улучшает их внешний вид. Многие наружные части автомобилей, например бамперы и дверные ручки, электролитически покрывают хромом.

10.4.3. Количественные аспекты электролиза

Количество продуктов химической реакции, происходящей в электро-

литической ячейке, прямо пропорционально количеству электричества, проходящему через ячейку. Например, при пропускании через электролитическую ячейку 1 моля электронов осаждается 1 моль металлического Na, а при пропускании 2 молей электронов - 2 моля Na.

Аналогично, для образования 1 моля меди из Cu^{2+} требуется 2 моля электронов, а для образования 1 моля алюминия из Al^{3+} - 3 моля электронов.

Количество электричества, протекающего через электрическую цепь, и в частности через электролитическую ячейку, измеряется в кулонах. 96 500 Кулонов (Кл) составляют 1 Фарадей: $1 \text{ Ф} = 96\,500 \text{ Кл} = \text{заряд 1 моля электронов}$.

Кулон представляет собой такой электрический заряд, который протекает за 1 с через поперечное сечение проводника при силе тока 1 ампер (А). Следовательно, чтобы определить, какое количество электричества Q (в кулонах) пропущено через электрохимическую ячейку, нужно умножить силу тока I в амперах на время его пропускания t в секундах:
 $Q = I \cdot t$.

10.5. ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Эффективность промышленного производства в немалой степени зависит от долговечности и надежности применяемого оборудования. В первую очередь это относится к механизмам и конструкциям, изготовленным из различных металлов. На практике металлическое оборудование подвергается не только тем или иным механическим нагрузкам, оно испытывает и различные виды химического воздействия, вызывающие коррозионные процессы. Так, согласно имеющимся оценкам, примерно 15 % ежегодного мирового производства железа идет на замену металлических изделий, пришедших в негодность из-за коррозионных повреждений.

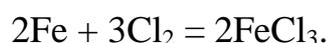
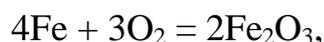
10.5.1. Химическая коррозия металлов

Коррозией металлов и сплавов называется их химическое разрушение, обусловленное взаимодействием металлических материалов с окружающей средой. В процессе коррозии протекают реакции окисления - восстановления, в которых окислителем является среда, контактирующая с металлами.

В зависимости от механизма протекания коррозия металлов может быть химическая и электрохимическая.

При химической коррозии происходит непосредственное взаимодействие металла с агрессивной средой, не являющейся электролитом. Причем агрессивная среда может быть как в газообразном, так и в жидком состоянии.

Например, при действии кислорода или хлора протекают реакции с образованием соответствующих продуктов - оксидов или хлоридов металлов, например, железа:



Скорость окисления металлов в газах зависит от природы металла, состава газа и температуры. В результате химической коррозии металл покрывается слоем продуктов реакции окисления (чаще всего пленкой оксида или гидроксида). Образующаяся пленка препятствует диффузии окислителя к металлу и тем самым замедляет, а иногда и прекращает дальнейшую коррозию металла. Поэтому большое значение для скорости протекания химической коррозии имеют состав и структура образующихся продуктов окисления.

Например, алюминий в сухом воздухе, или под действием кислорода,

растворенного в воде, покрывается тонкой ($50 - 100 \text{ \AA}$), но очень плотной пленкой оксида, после чего окисление металла практически прекращается. В случае железа оксидные слои (FeO или Fe_3O_4) не образуют сплошной пленки на его поверхности и не предохраняют металл от дальнейшего разрушения.

10.5.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия - процесс самопроизвольного разрушения одного из контактирующих в токопроводящей среде металлов. Важно, что токопроводящей средой может быть не только раствор какого-либо электролита, но даже тонкая пленка влаги, практически всегда присутствующая на поверхности металлов и металлических конструкций, эксплуатируемых в воздушной среде.

Коррозия металлов в электролитах является результатом образования короткозамкнутых гальванических элементов. В таком гальваническом элементе отрицательным полюсом работает тот металл, потенциал которого меньше (отрицательнее), а второй металл служит положительным полюсом.

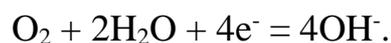
Разрушается (растворяется) тот металл, который имеет более отрицательный потенциал - это анод. Анодное разрушение поверхности металла собственно и составляет процесс электрохимической коррозии.

На положительном полюсе - катоде происходит тот процесс восстановления из раствора, потенциал которого положительнее.

В зависимости от состава раствора, находящегося около положительного электрода, возможно протекание одного из трёх конкурирующих процессов:

1. В нейтральном и щелочном растворах, не содержащих ионов металлов, потенциал которых более положителен, чем $-0,8 \text{ В}$, происходит восстановление растворенного в воде молекулярного кислорода. В этом случае

процесс называется коррозией с кислородной деполяризацией:



Пример. Контакт металлического железа ($E^0 = -0,44 \text{ В}$) с цинком ($E^0 = -0,76 \text{ В}$) в присутствии воды (рис. 10.4) сопровождается следующими электродными процессами:

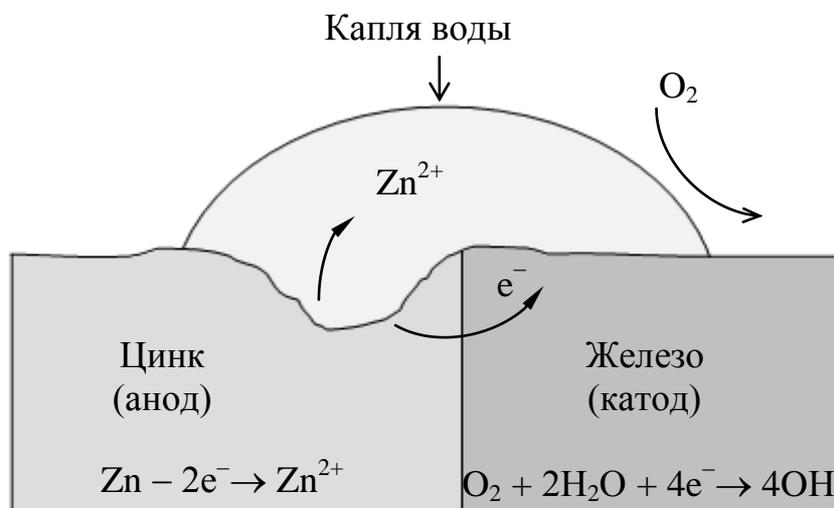
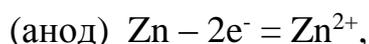
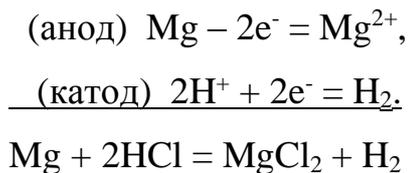


Рис. 10.4. Контакт металлического железа с цинком в присутствии воды

2. В кислом растворе происходит восстановление ионов водорода. Тогда процесс называют коррозией с водородной деполяризацией:



Пример. Контакт магния ($E^0 = -2,36 \text{ В}$) с медью ($E^0 = 0,34 \text{ В}$) в растворе соляной кислоты сопровождается следующими электродными процессами:



3. В растворе, содержащем ионы металлов Me^{n+} , потенциал которых более положителен, чем $-0,8 \text{ В}$, происходит восстановление этих ионов:



Процесс металлической деполяризации имеет место при работе гальванических элементов. При коррозии этот процесс встречается редко.

10.5.3. Причины, вызывающие образование гальванопар на поверхности металла

Появление разности потенциалов сопровождается любой контакт металл - электролит. В случае возникновения на поверхности металла участков с различным значением потенциала, образуются гальванические элементы и протекает электрохимическая коррозия.

Распространенной причиной возникновения на металлической поверхности участков с различным значением потенциала может быть структурная неоднородность металла. Неоднородность внутренних напряжений в металлическом изделии также может приводить к возникновению гальванической пары, т. к. сжатие увеличивает электродный потенциал металла, а растяжение - уменьшает. Поэтому в деформированной детали сжатые слои

металла будут играть роль катода, а растянутые - роль анода, подвергаясь при этом разрушению.

Непостоянный состав электролита над различными участками поверхности металла, например, обусловленный разной концентрацией растворенных солей и газов, тоже может вызвать возникновение разности потенциалов. Многие другие факторы, например, различная скорость движения электролита по поверхности металла, также могут служить причиной образования участков с различным значением электродного потенциала металла.

Известен еще один специальный вид гальванопар, который часто приходится учитывать на практике, это так называемые пары дифференциальной аэрации. Пары дифференциальной аэрации возникают в том случае, когда металл или металлическое изделие подвергается неоднородному воздействию кислорода воздуха. Та часть поверхности металла, к которой кислород попадает легче, становится катодом элемента. Анодом же будет часть поверхности, менее доступная кислороду. Это является следствием изменения электродного потенциала при действии кислорода на поверхность металла.

На практике приходится часто встречаться с парами дифференциальной аэрации, например, при подземной коррозии. Допустим, трубопровод проходит сначала через легко проницаемую для воздуха песчаную почву, а затем через пласт глины, сквозь которую воздух проникает с трудом. Если не принять специальные меры защиты от коррозии, в этом случае тоже может возникнуть пара дифференциальной аэрации, причем будет разрушаться та часть трубы, которая проходит через глину.

10.5.4. Коррозия металлов в защитных и антифрикционных маслах

Для защиты металлов от коррозии часто применяется нанесение масляного покрытия как на эксплуатируемое оборудование, так и на подлежащее консервации. Однако при определенных условиях коррозионные процессы

могут протекать и при наличии подобного защитного покрытия. Следует отметить, что в работающем двигателе, где металл соприкасается с нагретым маслом, при определенном составе масла также идут коррозионные процессы.

Химическую коррозию могут вызывать соединения нефтепродуктов, способные реагировать с металлом в молекулярном состоянии: образующиеся в результате окисления высокомолекулярные и в ещё большей мере низкомолекулярные органические кислоты, сернистые соединения, являющиеся продуктом сгорания топлив, содержащих серу.

Цветные металлы и сплавы, применяемые в подшипниках - свинец, кадмий и другие - особенно подвержены химической коррозии.

В практике коррозионной защиты различают коррозию наружных поверхностей и соответственно наружную консервацию и коррозию внутренних поверхностей машин и механизмов.

Коррозия наружных поверхностей, как правило, носит электрохимический характер:



Внутренняя коррозия чаще всего протекает по смешанному электрохимическому и химическому механизму. Именно совокупность двух типов коррозии приводит к наибольшему износу техники.

Для повышения антикоррозионных свойств масел применяются различные вещества. Для борьбы с химической коррозией в двигателях внутреннего сгорания используются антиокислительные и противокоррозионные присадки.

Антиокислительные присадки (некоторые амины, фенолы, фосфиды) предотвращают или замедляют окисление минеральных масел и топлив и поэтому уменьшают накопление в них коррозионно - активных веществ.

Противокоррозионные присадки, например, алкилфенольные, защищают металл от химической коррозии путем образования на нем адсорбци-

онных пленок, устойчивых к воздействию коррозионно - активных веществ.

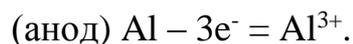
Антиокислительные и противокоррозионные присадки, как правило, не защищают металл от электрохимической коррозии, от коррозии в присутствии воды, потому что адсорбционные пленки, образующиеся на металле под влиянием антикоррозионных присадок, пропускают воду, разрушаются и десорбируются. Поэтому для предотвращения электрохимической коррозии используют специальные ингибиторы электрохимической коррозии. Эти вещества обычно представляют собой органические соединения, молекулы которых состоят из двух частей - углеводородного радикала и функциональной группы, обеспечивавшей защитные свойства.

Уменьшение электрохимической коррозии металла с помощью этих ингибиторов может достигаться двумя путями: они вытесняют воду с поверхности металла, создавая на нём адсорбционную пленку, не пропускающую воду и не разрушаемую водой; они могут избирательно затруднять катодные или анодные процессы при коррозии.

Решение типовых задач

Задача 1. Как будет протекать процесс коррозии в том случае, если алюминиевые листы конструкции, эксплуатируемой во влажной атмосфере, скрепить железными болтами?

Решение. В местах соприкосновения двух металлов образуется гальванический элемент. Металл, который окисляется легче, играет при этом роль анода, а второй металл - роль катода. Из сравнения стандартных электродных потенциалов алюминия ($E^0 = - 1,66 \text{ В}$) и железа ($E^0 = - 0,44 \text{ В}$) следует, что алюминий будет играть роль анода:



На катоде (железо) пойдет процесс восстановления кислорода:

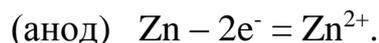


Таким образом, в месте контакта с железом алюминий будет корродировать, что приведет к нарушению прочности крепления:



Задача 2. Слой цинка на "гальванизированном" (оцинкованном) железе называют "жертвенным анодом". Что это означает? Оказывает ли хром такое же действие на железные изделия, покрытые хромом?

Решение. Цинк окисляется легче, чем железо, потому что его стандартный электродный потенциал ($E^0 = -0,76 \text{ В}$) отрицательнее (для железа $E^0 = -0,44 \text{ В}$). Поэтому при контакте цинка и железа анодному растворению подвергается цинк:



На катоде, которым является железо, при этом будет происходить восстановление, например, ионов водорода (в кислом растворе):

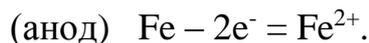


Если в контакте с железом находится хром ($E^0 = -0,74 \text{ В}$), он также играет роль "жертвенного анода", поскольку его стандартный электродный потенциал меньше, чем у железа.

Такой способ защиты железа (или другого металла) от коррозии путем превращения его в катод электрохимического элемента называется **катодной защитой**.

Задача 3. Определить процессы, которые будут протекать при контакте железа и никеля в растворе серной кислоты (гальванопара $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ni}$).

Решение. Из двух данных металлов меньшее значение стандартного электродного потенциала имеет железо (для железа $E^0 = -0,44$ В, для никеля $E^0 = -0,25$ В). Следовательно, анодному растворению будет подвергаться железо:



В кислой среде на катоде гальванопары (на никеле) будут восстанавливаться ионы водорода:



Если рассматриваемая гальванопара будет реализована в растворе хлорида натрия (Fe/NaCl/Ni), то катодный процесс будет заключаться в восстановлении растворенного кислорода:



10.6. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ

К количественным методам оценки степени коррозионного разрушения относятся:

1. Определение изменения массы образцов (массометрический метод).
2. Определение объема выделяющихся газообразных продуктов или объема газа, поглощаемого в процессе коррозии (объемный метод).
3. Химический анализ раствора (аналитический метод), применяемый при изучении скорости коррозии отдельных компонентов сплава.

Наиболее широко распространенным, благодаря своей простоте и надежности, является массометрический метод. Это - прямой метод, непосредственно связанный с массой разрушенного металла.

Показателем скорости коррозии в данном методе является величина K ,

представляющая собой отношение:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t},$$

где m_0 - масса образца до коррозии, г; m_1 - масса образца после коррозии; S - площадь поверхности образца, м²; t - время коррозионного разрушения, ч.

Массовые потери при коррозии могут быть пересчитаны в скорость коррозии, выраженную в мм/год:

$$\Pi = \frac{8,76 \cdot K}{\rho},$$

где Π - скорость коррозия, мм/год; K - скорость коррозии, г/(м²·ч); ρ - плотность металла, г/см³; 8,76 - коэффициент пересчета.

На основании величины Π можно произвести оценку химической стойкости металлов по десятибалльной шкале (таблица 10.3).

10.7. МЕТОДЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ

Методы борьбы с коррозией чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Выбор того или иного метода зависит от природы и структуры подлежащего защите материала, от условий его работы, от коррозионных свойств среды. Все эти методы удобно разделить на три группы:

- 1) изменение внешних условий работы изделия;
- 2) изменение структуры металла, подлежащего защите;
- 3) защита поверхности.

В последней группе можно выделить три подгруппы: а) нанесение ок-

сидных пленок; б) нанесение неметаллических покрытий; в) нанесение металлических покрытий (включая гальванические покрытия).

Таблица 10.3

Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	П, мм/год	Балл
1. Совершенно стойкие	< 0,001	0
2. Весьма стойкие	0,001 – 0,005	1
	0,005 – 0,01	2
3. Стойкие	0,01 – 0,05	3
	0,05 – 0,1	4
4. Пониженностойкие	0,1 – 0,5	5
	0,5 – 1,0	6
5. Малостойкие	1,0 – 5,0	7
	5,0 – 10,0	8
6. Нестойкие	> 10,0	9

Изменение внешних условий работы конструкции (изделия). Коррозию можно уменьшить или устранить, создав такие условия для работы изделия, которые затрудняли бы разряд ионов водорода или ионизацию кислорода на катодах микрогальванопар или затрудняли бы растворение анодных участков. Здесь можно указать три пути.

Защита обработкой среды. Можно устранить кислородную деполя-

ризацию удалением кислорода из раствора, вызывающего коррозию. Например, воду для паровых котлов освобождают от кислорода добавкой какого-либо восстановителя. Введением в раствор других добавок можно пассивировать анодные составляющие защищаемого металла. Например, в холодильных установках, где в железной аппаратуре циркулируют специальные растворы, добавка кремнекислого натрия или хромпика ($K_2Cr_2O_7$) пассивирует железо и ослабляет коррозию.

Защита приложением внешней ЭДС (катодная защита). Этот чисто электрохимический метод заключается в том, что изделие, подлежащее защите от коррозии, соединяют с отрицательным полюсом внешнего источника электричества, т. е. сообщают ему катодную поляризацию; анодами служат чугунные, свинцовые или графитовые пластины, погруженные в тот же раствор, что и защищаемое изделие. На катодной поверхности выделяется водород, растворение защищаемого металла не происходит. Для защиты железа от коррозии в растворах хлористого натрия достаточна плотность тока на защищаемой конструкции 10 - 12 мкА/см². При интенсивно перемешиваемом растворе необходима плотность тока до 250 мкА/см². Катодную защиту применяют для котлов, химической аппаратуры и т. п. Однако эффективность ее в изделиях сложной конфигурации невысокая.

Защита протекторами. Этот метод, также электрохимический, заключается в том, что к защищаемому изделию прикрепляют протекторы - пластинки, муфты и т. п. из металла (чаще всего из цинка), имеющего более отрицательный потенциал. В возникающей гальванической паре металл протектора анодно растворяется. Протекторы по мере износа нужно менять. Метод эффективен в среде, хорошо проводящей электрический ток. Радиус действия протектора невелик, и поэтому для защиты большой поверхности приходится устанавливать много протекторов.

Изменение структуры металла изделия. Электрохимическую коррозию можно ослабить, изменив состав и структуру металла легированием, т. е. введением в сплав с защищаемым металлом некоторых добавок. В этом

направлении возможны три пути:

1) Вводится добавка более благородного металла, образующего твердый раствор с основным металлом. Потенциал анодного растворения повышается, и тем самым коррозия затрудняется. Однако, чтобы достигнуть значительного повышения потенциала, приходится вводить значительные количества более благородного металла. Например, медь устойчиво защищается добавкой золота в количестве 52 - 53,5 % (по массе). Конечно, такой метод защиты дорог и применяется, например, в ювелирной промышленности.

2) Вводится добавка, которая, образуя сплав с различными составляющими основного металла (обычно многокомпонентного сплава), может повлиять так, что потенциалы всех составляющих сблизятся и, следовательно, ЭДС микрогальванопар уменьшится.

3) Вводится добавка, которая может подвергаться коррозии наряду с основным металлом, но продукты ее разрушения образуют на поверхности изделия плотные защитные пленки, препятствующие дальнейшей коррозии. Так, при разрушении кремнистого чугуна или стали на поверхности образуется пленка силикатов, обладающая защитными свойствами.

Защита поверхности металла. Защита оксидными пленками. Известно, что пленка оксида (или других продуктов коррозии) на поверхности может защищать металл от дальнейшего разрушения. Подбирая условия обработки, можно искусственным путем создать малопористую, достаточно устойчивую пленку оксидов на металлической поверхности. Наибольшее распространение получили следующие приемы.

Воронение, или оксидирование стали. Способы его выполнения очень разнообразны. Обработка железа паром, а затем восстанавливающими газами при температурах около 900 °С приводит к образованию пленки оксидов, состоящей в наружном слое из Fe_3O_4 и в более глубоком - из FeO . Воронение достигается также погружением стали в расплавленную смесь селитры и диоксида марганца при 300 °С или кипячением в щелочных окислительных

растворах, содержащих, например, едкий натр, селитру и диоксид марганца. В этих случаях в поверхностном слое образуется Fe_2O_3 . Воронение сообщает изделию красивый бархатистый темно-синий с черным отливом цвет.

Однако в качестве коррозионной защиты воронение недостаточно прочно. Оно пригодно лишь при работе в атмосферных условиях и требует периодической смазки изделия.

Фосфатирование стали. Процесс заключается в образовании на поверхности изделия пленки фосфорнокислых солей марганца и железа. Применяемая рецептура довольно разнообразна. Полученная пленка дополнительно покрывается специальным лаком. Покрытие достаточно устойчиво к коррозии в атмосферных условиях и даже в не слишком агрессивных жидких средах.

Оксидирование алюминия. Оксидная пленка на алюминии обладает высокой коррозионной устойчивостью в атмосферных условиях. Пленка может быть создана обработкой алюминия или его сплавов щелочными растворами, содержащими окислители, главным образом, хромовокислые соли. Можно, например, проводить травление в ванне, содержащей соду, едкий натр и бихромат калия, с последующей обработкой 2 % - ным раствором хромовой кислоты.

Анодное окисление алюминия. Весьма прочная пленка на алюминии получается при его анодной поляризации в 3 % - ном растворе хромовой кислоты при 40 °С. Катодом служит графит. Вследствие анодного пассивирования алюминия напряжение поднимается до 40 - 50 В.

Еще лучшие результаты дает анодное окисление алюминия в 20 % - ном растворе серной кислоты при 30 °С и плотности тока 2 А/дм² в течение 10 мин. Катодами служат свинцовые пластины. После электролиза изделие погружают в горячий раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Получаемое покрытие настолько прочно, что даже после месяца работы в морской воде почти не обнаруживает признаков коррозии. Оксидная пленка служит прекрасным электроизолятором, выдерживая напряжение свыше 10 000 В. Поэтому анодное окисление алю-

миниевой проволоки применяют при изготовлении электротехнической аппаратуры.

Защита неметаллическими покрытиями. Покрытие красками или лаками является наиболее распространенным видом защиты металлов от коррозии. Пленка покрытия должна обладать большим электрическим сопротивлением и препятствовать работе микрогальванопар. Основой покрытия является пленкообразующее вещество (олифа и другие высыхающие масла). Для ускорения высыхания добавляют сиккативы - соединения свинца, марганца, кобальта и др. Наконец, для придания покрытию твердости и желаемого внешнего вида к краске добавляют пигменты - окрашенные соединения свинца, цинка, железа, хрома, меди, титана и т.д. Лакокрасочное покрытие должно плотно прилегать к поверхности металла, образуя сплошной слой. В противном случае в пустотах и порах под пленкой краски может удерживаться вода, которая будет служить электролитом для микрогальванопар на поверхности металла.

Из других неметаллических покрытий отметим бетон, асфальт, смолы, битумы, применяемые чаще всего для защиты подземных сооружений - трубопроводов, кабелей, оснований металлических конструкций и т. п. Для мелких изделий, предметов домашнего обихода и химической аппаратуры применяют защиту эмалью - слоем оплавленных силикатов, а также искусственными смолами и пластмассами.

Защита металлическими покрытиями. Широко применяется защита металлических изделий покрытием их слоем другого металла. Соответствующее покрытие должно удовлетворять ряду требований.

Необходимо обеспечить прочное сцепление слоя покрывающего металла с основным металлом. Прочность сцепления достигается либо за счет образования промежуточного слоя сплава обоих металлов, либо за счет сил сцепления. В обоих случаях поверхность основного металла должна быть предварительно тщательно очищена.

Покрытие должно быть пластичным, не растрескиваться и не отставать

от основы при изгибании. Иногда предъявляются специальные требования к твердости, стойкости к истиранию, жаростойкости и т.д. Покрывающий слой должен обладать равномерной заданной толщиной.

Покрытие должно защищать основной металл изделия от коррозии. В этом отношении следует различать два случая. Если металл покрытия имеет более положительный потенциал, чем металл основы, и при этом покрытие обладает порами, трещинами или царапинами, то при проникновении электролита в поры образуется гальваническая пара, в которой металл покрытия становится катодом, а металл основы - анодом. Возникновение такой пары будет только способствовать коррозии основного металла. Поэтому подобные покрытия, называемые катодными, должны быть сплошными, беспористыми и полностью исключать доступ вызывающих коррозию веществ к основному металлу. Примером может служить покрытие железа медью или меди серебром. Конечно, металл катодного покрытия сам по себе должен быть коррозионностоек.

Если потенциал металла покрытия более отрицателен, чем потенциал металла основы, то при доступе электролита к металлу основы последний будет играть роль катода в возникающей гальванической паре. Металл же покрытия станет анодом и будет разрушаться. Поэтому подобные покрытия, называемые анодными, даже и при нарушении непрерывности слоя защищают основной металл от коррозии. Примером анодного покрытия может служить нанесение цинка на железо.

Способы нанесения металлических покрытий очень разнообразны. К ним относятся:

- 1) способ горячего погружения;
- 2) пульверизация, заключающаяся в распылении расплавленного металла струей сжатых газов на подлежащую покрытию поверхность;
- 3) плакирование, заключающееся в совместной горячей прокатке покрываемого металла и тонкой пластины покрывающего металла;
- 4) диффузионные покрытия (цементация), получающиеся нагреванием

покрываемого изделия в порошке металла, подлежащего нанесению;

5) контактные покрытия, получающиеся погружением изделия из менее благородного металла в раствор соли более благородного металла;

6) гальванические покрытия.

Рассмотрим подробнее **гальванические покрытия**. Гальванические покрытия получают путем электролиза. Так как процесс ведут при невысоких температурах (от 15 до 60 °С), то приставание наносимого слоя к основному металлу достигается только за счет сил сцепления, причем иногда осадок даже воспроизводит, продолжает кристаллическую структуру основы. Поэтому очень важно предварительно тщательно очистить поверхность изделия. Впрочем, иногда имеет место и диффузия наносимого металла, хотя и на очень небольшую глубину. Гальванический осадок в большинстве случаев может быть получен любой толщины - от десятитысячных долей миллиметра до нескольких миллиметров. Наиболее часто применяют гальваническое осаждение цинка, никеля, хрома, меди, олова, золота, серебра, реже свинца, кадмия, кобальта, железа. Для специальных целей можно производить покрытие платиной, вольфрамом, сурьмой, мышьяком.

10.8. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Определите, будет ли протекать реакция окисления – восстановления между растворами солей KBr и FeCl₃:



$$E^0(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) = 1,06 \text{ В}; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

2. Установите, можно ли перемешивать раствор Fe(NO₃)₃ алюминиевой ложкой?

$$E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = - 1,66 \text{ В}; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}; E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ В}.$$

3. Запишите процессы, протекающие на электродах при электролизе водных растворов следующих веществ: NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, HCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KOH , ZnSO_4 . Рассмотрите два случая электролиза – с графитовым анодом и анодом, изготовленным из меди.

4. Составьте схемы двух гальванических элементов, содержащих железо, причем в одном из них данный металл должен быть «+», а в другом «-». Запишите уравнения протекающих электродных реакций и рассчитайте ЭДС гальванических элементов.

5. Из каких металлов необходимо составить гальванический элемент, чтобы его ЭДС была максимальной?

6. Хромирование поверхности изделий из железа придает им повышенные декоративные свойства и защищает от коррозии. В действительности покрытие из хрома наносят на тонкий слой никеля, защищающий железо. Слой хрома предохраняет никель от потускнения и создает прочную, блестящую поверхность. Обеспечивает ли никель катодную защиту железа?

7. Объясните, какой коррозионный процесс может возникнуть при соединении медной трубки с водопроводной трубой из оцинкованного железа?

8. Рассчитайте скорость коррозии алюминия в олеуме. Размеры образца металла $50 \times 30 \times 1$ мм, масса до испытания 4,0530 г, после восьмисуточного испытания – 4,0189 г. Произведите количественную оценку коррозионной стойкости алюминия в олеуме по десятибалльной шкале.

9. Запишите уравнения электродных процессов в следующих гальванопарах: $\text{Sn}/\text{NaCl}/\text{Fe}$, $\text{Ni}/\text{HgCl}_2/\text{Cu}$, $\text{Cr}/\text{HCl}/\text{Fe}$, $\text{Zn}/\text{CuSO}_4/\text{Ni}$.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Общая химия: Учебник для технических направлений и специальных вузов / Н.В. Коровин. - 9-е издание, переработанное - М.: Высшая школа, 2007. - 557 с.

Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / Я.А. Угай. - 5-е издание, стереотипное - М.: Высшая школа, 2007. - 527 с.

Фролов В.В. Химия, 3-е изд. - М.: Высшая школа, 1986. - 432 с.

Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А. И. Ермакова. - 30-е издание, исправленное. - М.: Интеграл - Пресс, 2003. - 728 с.

Дробашева Т. И. Общая химия. - М.: Феникс, 2004 г. - 448 с.

Курс химии: Учебник для инженерно-технических вузов / Г.П. Лучинский. – М.: Высшая школа, 1985. – 416 с.

Лабораторные работы по химии: Учебное пособие / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова; Под редакцией Н.В. Коровина - 4-е издание, переработанное - М.: Высшая школа, 2007. - 256 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	4
1.1. Основные классы неорганических соединений. Горные породы и минералы земной коры	4
1.2. Номенклатура неорганических веществ	8
1.3. Контрольные вопросы и задания	11
Глава 2. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	13
2.1. Энергетические соотношения в химических системах	13
2.2. Самопроизвольные процессы	18
2.3. Энтальпийный и энтропийный факторы химической реакции. Энергия Гиббса	21
2.4. Расчет изменений энергии Гиббса в стандартных усло- виях	24
2.5. Подземная газификация угля – новые возможности для энер- гетики	26
2.6. Задачи для самостоятельного решения	28
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	32
3.1. Скорость химической реакции	32
3.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов	34
3.3. Молекулярность и порядок реакции	38
3.4. Влияние давления и температуры на скорость реакции	41
3.5. Энергия активации	42
3.6. Явление катализа. Гомогенный и гетерогенный катализ	45

3.7. Задачи для самостоятельного решения	49
Глава 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	51
4.1. Гомогенное химическое равновесие	52
4.2. Константа химического равновесия	54
4.3. Гетерогенное химическое равновесие	57
4.4. Смещение химического равновесия	59
4.5. Задачи для самостоятельного решения	64
Глава 5. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ	66
5.1. Растворы	66
5.2. Способы выражения концентрации растворов	68
5.3. Растворимость вещества и ее зависимость от различных факторов	74
5.4. Осмос. Осмотическое давление	78
5.5. Давление пара растворителя над раствором. Замерзание и кипение раствора	83
5.6. Зависимость растворимости от температуры и давления	89
5.7. Произведение растворимости труднорастворимого вещества	91
5.8. Задачи для самостоятельного решения	96
Глава 6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	98
6.1. Теория электролитической диссоциации	98
6.2. Степень и константа электролитической диссоциации	101
6.3. Активная концентрация ионов	105
6.4. Солевой эффект	107
6.5. Жесткость природной воды	108
6.6. Умягчение воды	110
Глава 7. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	113

7.1. Реакция соли с солью	113
7.2. Реакция соли с кислотой	116
7.3. Реакции с участием основных и кислых солей	116
7.4. Реакции образования слабых кислот и слабых оснований	118
7.5. Реакции с участием амфотерных гидроксидов	119
7.6. Теория кислот и оснований Бренстеда - Лаури	120
7.7. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH	123
7.8. Гидролиз солей	127
7.9. Контрольные задания	135
Глава 8. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	137
8.1. Строение электронных оболочек атомов	137
8.2. Периодичность изменения свойств элементов	146
8.3. Контрольные задания	151
Глава 9. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	152
9.1. Общие положения	152
9.2. Метод валентных связей	156
9.3. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи	161
9.4. Свойства ковалентной связи	162
9.5. Метод молекулярных орбиталей	170
9.6. Межмолекулярное взаимодействие и водородная связь	173
9.7. Комплексные соединения	176
9.8. Контрольные задания	182
Глава 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	184
10.1. Окислительно-восстановительные реакции	184

10.2. Образование электродных потенциалов	192
10.3. Гальванические элементы	199
10.4. Электролиз	210
10.5. Прикладная электрохимия	216
10.6. Методы оценки коррозионного разрушения	225
10.7. Методы борьбы с коррозией	226
10.8. Контрольные задания	233
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	235

Учебное издание

Рафаил Абдрахманович Апакашев

Валерий Васильевич Павлов

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор изд-ва *Л. В. Устьянцева*

Компьютерная верстка *Н. Л. Кузиной*

Дизайн обложки *Л. А. Болотновой*

Подписано в печать . Бумага писчая. Формат 60 x 84 1/16.

Печать на ризографе. Гарнитура Times New Roman.

Печ. л. 15,00. Уч.-изд. л. 11,76. Тираж 150. Заказ .

Издательство УГГУ

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.

Отпечатано с оригинал-макета в ООО «ИРА УТК».

620219, г. Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Уральский государственный горный университет»

Кафедра геологии и защиты в чрезвычайных ситуациях

Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности

Методические рекомендации по практической работе

Для студентов, обучающихся по направлению подготовки

20.02.01

Екатеринбург
2022

Лабораторная работа № 1 .

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ТРУДА НА РАБОТОСПОСОБНОСТЬ (при работе с ПК)

ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Ознакомление с различными факторами, оказывающими влияние на работоспособность при работе с ПК, и с их нормированием.

Оценка негативных факторов, влияющих на работоспособность при работе с ПК (личное рабочее место).

ЗАДАЧА.

В данной работе на примере рабочего места пользователя ПК необходимо оценить негативные факторы, влияющие на Вашу работоспособность.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Работа с видеотерминалом персонального компьютера (ПК) по степени нарастания общего утомления оператора стоит в одном ряду с такими профессиями, как водитель городского автобуса. У пользователей ПК возникают частные жалобы на головные боли, резь в глазах, боли в шейном и поясничном отделе позвоночника и др. Статические данные говорят о неблагоприятном течении беременности у женщин профессионально работающих за компьютером.

Основными повреждающими здоровье при работе за компьютером, как и при любой сидячей работе, являются следующие неспецифические (т.е. не связанные именно с работой за компьютером) факторы:

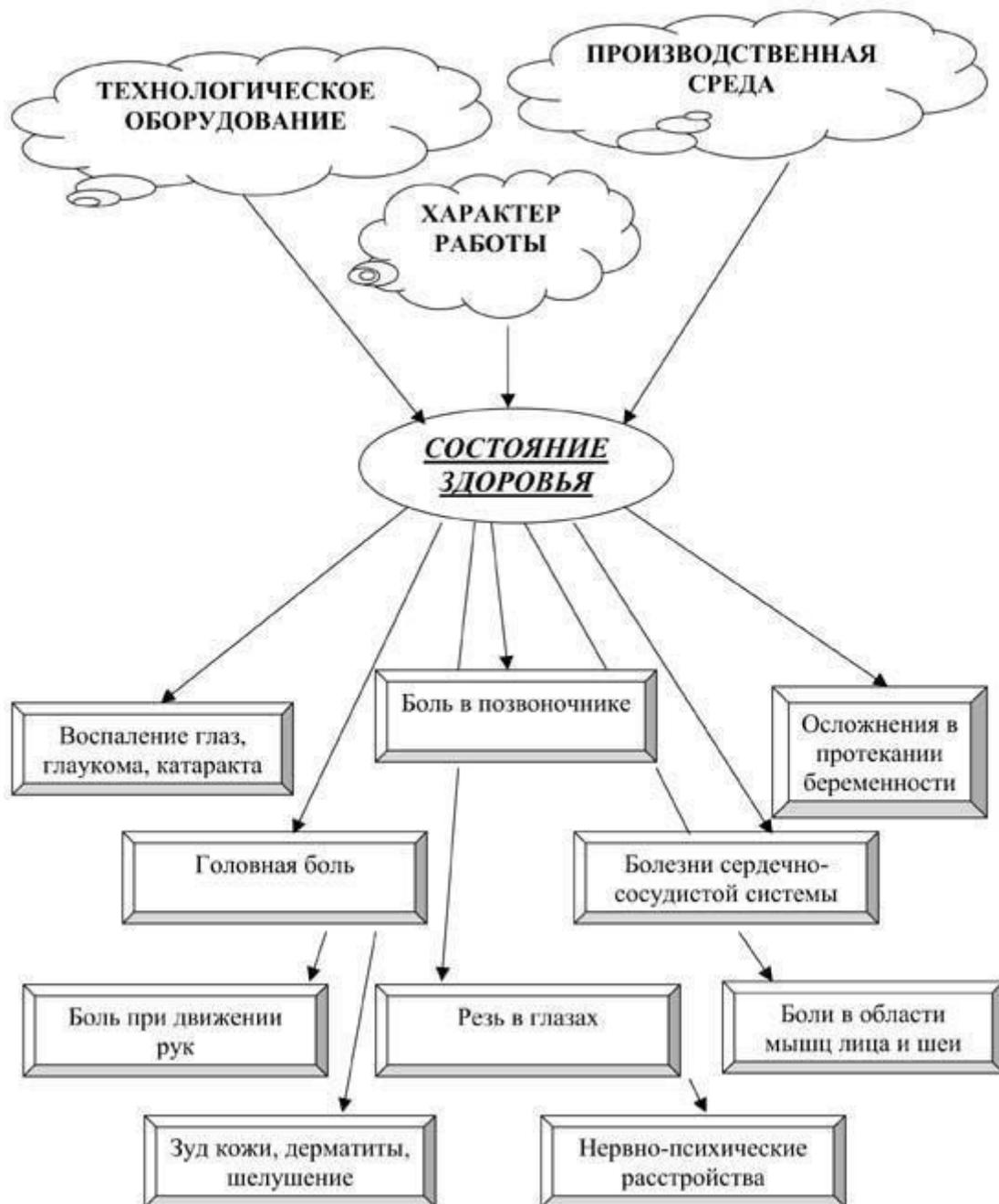
- Длительная гиподинамия. Любая поза при длительной фиксации вредна для опорно-двигательного аппарата, кроме того, ведет к застою крови во внутренних органах и капиллярах.
- Нефизиологическое положение различных частей тела.
- Длительно повторяющиеся однообразные движения. Здесь вредна не только усталость тех групп мышц, которые эти движения выполняют, но и психологическая фиксация на них (образование устойчивых очагов возбуждения ЦНС с компенсаторным торможением других ее участков). Хотя наиболее вредны именно повторяющиеся однообразные нагрузки. Через усталость они могут вести к физическому повреждению суставов и сухожилий. Наиболее известен в среде пользователей РС тендовагинит запястных сухожилий, связанный с вводом информации посредством мыши и клавиатуры.
- Ну и, наконец, долгое пребывание в замкнутом, а еще хуже - душном и прокуренном помещении.

Световое, электромагнитное и прочее излучение в основном монитора - а вот это специфический повреждающий фактор при работе с компьютером

Состояние здоровья оператора определяется тремя составляющими трудового процесса: характером работы, имеющимся оборудованием, состоянием окружающей среды

рис. 1

Рис.1



ХАРАКТЕР РАБОТЫ

оператора ПК отличается:

1. *повышенной нагрузкой на зрительный анализатор* – продолжительная работа с объектами различения малого размера;
2. *интеллектуальной нагрузкой* – необходимость быстрого принятия решений, творческая деятельность, постоянное восприятие и оценка новой информации, высокая степень сложности задания;
3. *эмоциональной нагрузкой* – степень ответственности за выполняемое задание, дефицит времени, значимость ошибки;
4. *монотонность трудового процесса* – многократное повторение однообразных действий, длительность сосредоточенного наблюдения;

5. *гиподинамией* – длительным пребыванием оператора в одной позе без активных движений.

ПРИМЕНЯЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

1. видеодисплейный терминал (монитор)

Качество представляемой зрительной информации зависит от следующих параметров:

- яркость экрана;
- контраст объектов с фоном;
- отсутствие мерцаний, бликов, деформаций изображений.

Для создания благоприятных условий работы необходимо соответствие нормативам интенсивности электромагнитных полей и рентгеновского излучения, заряда статического электричества.

Условия безопасности должны обеспечиваться наличием двойной электроизоляции корпуса и мерами по исключению поражения человека стеклянными осколками при разрушении колбы электроннолучевой трубки. **2. Клавиатура, мышь и подставка для бумаг**, располагаемые в удобном для оператора месте и соответствующие требованиям эргономики.

3. Процессор, отвечающий требованиям электробезопасности.

4. Рабочая мебель:

- двухуровневый стол с основной столешницей и площадкой для расположения клавиатуры;
- динамическое кресло, позволяющее регулировать положение оператора, в пространстве;
- подставка для ног способствующая снижению напряжения мышц ног и улучшению кровообращения.

СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

- достаточная площадь и объем помещения, где установлен компьютер (площадь не менее 6 м², объем помещения не менее 20-24 м³) показатели микроклимата рабочего помещения:

- температура воздуха 23-25[°]С,
- относительная влажность 40-60 %,
- подвижность воздушной среды ≤0,2 м/с

- параметры световой среды рабочего места и рабочей поверхности:

- наличие естественного и искусственного освещения;
- освещенность экрана монитора 100-200 лк,
- освещенность горизонтальной поверхности стола 300-500 лк;
- отсутствие прямой и отраженной слепящей блескости источников света;
- отсутствие пульсации освещенности;

- уровень шума и вибрации рабочих мест в пределах норм (уровень звука ≤50 дБА);
- отсутствие в воздухе рабочей зоны вредных веществ достаточное количество аэроионов (1500-5000 пар ионов на 1см³)

ЗРИТЕЛЬНАЯ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ

Для повышения работоспособности человека, в первую очередь, необходимо обеспечить комфортные условия для работы глаз, т.к. основной поток информации о внешнем мире поступает через зрение (~ 90%).

Восприятие информации для пользователя ПК с экрана дисплея отличается от привычного чтения с бумаги по нижеследующим причинам:

1. При работе с дисплеем пользователь во многом зависит от положения дисплея в пространстве, тогда как при чтении печатного текста легко найти положение листа для наиболее комфортного восприятия информации.
2. Экран, выполнен из стекла, обладает зеркальным или смешанным отражением, является источником света и считается прибором активного контраста. При чтении с листа бумаги мы имеем дело с диффузно отраженным текстом, т.е. с пассивным контрастом, который в малой степени зависит от интенсивности освещения и угла падения потока света на бумагу;
3. Текст на бумаге является неизменным, а текст на экране периодически обновляется в процессе сканирования электронного луча по поверхности экрана. Достаточно низкая частота обновления ($f < 60$ Гц) вызывает мерцание изображений. При частоте обновления превышающей 80 Гц операторы не замечают мерцания, однако, зрительная система человека испытывает повышенную нагрузку.

РЕКОМЕНДАЦИИ

Чтобы условия труда оператора были благоприятными, снизились нагрузки на зрение, плечевой пояс и позвоночник *рабочее место должно соответствовать требованиям:*

- оптимальным является строго вертикальное или слегка наклоненное расположение дисплея, при этом уменьшаются блики на экране;
- самая верхняя используемая строка на экране должна располагаться на горизонтальной линии взгляда, так снижается напряженность шейных мышц;
- подставка для ног и подлокотники кресла способствуют меньшему напряжению мышц ног и рук и создают условия для лучшего кровообращения. надо хотя бы раз в час устраивать перерывы, походить, размяться.

При работе с текстовой информацией *наиболее благоприятным для зрительной работы оператора являются нижеследующие условия:*

- **стиль шрифта**

В обычных случаях рекомендуется, как правило, прямой шрифт. Курсив может быть использован для выделения отдельных мест. Надписи, спецификации, инструкции и т.д. могут быть выполнены готическим, спартанским, каллиграфическим шрифтами (узкие, средние и полужирные варианты).

- **размер шрифта**

Кегль (высота шрифта) 10 пунктов предпочтительнее, но допустимы кегли от 9 до 12 пунктов (1 пункт = 0,376 мм) □ **расстояние между строками** Не менее высоты шрифта

для многоцветного представления информации рекомендуется использовать одновременно не более 6 цветов. При этом цвет символов и цвет фона не должны быть дополнительными цветами (пары дополнительных цветов: красный-зеленый, синий-оранжевый, желтый –фиолетовый).

Не забывайте - глазам тоже необходим отдых и разминка!!!

Если из-за напряжения внимания (особенно при поединке по сети) моргать стали редко - моргайте осознанно, каждые 5 секунд где-то, или активно "промаргивайтесь" когда тактическая ситуация станет менее напряженной. ;) Это не только способствует увлажнению роговицы и удалению отмерших ее клеток, но и массирует глазные яблоки, что также полезно.

Дополнительно можно помассировать глазные яблоки пальцами, от внешнего угла к внутреннему, затем круговыми движениями внутрь-наружу. Веки при этом должны быть закрыты. Также полезно вращать глазами при закрытых веках.

Разминка для мышц аккомодации (наведения на резкость хрусталика) следующая: *встать перед окном, из которого видна даль, и поочередно фокусировать взгляд то на раме, то на горизонте.* Вывод:

- Сделайте вывод о соответствии параметров рабочего места оптимальным на основании табл.3. Приложения и рис. 2.
- Оцените негативные факторы, влияющие на Вашу работоспособность.
- Заполните окончательно отчет, сделайте выводы по проделанной работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1.Что понимается под характером работы оператора?
- 2.Отличие интеллектуальной и эмоциональной нагрузки.
- 3.Каковы показатели безопасности применяемого оборудования?
- 4.Чем определяется состояние окружающей среды?
- 5.В чем отличие чтения с листа бумаги и с экрана монитора?
- 6.Каковы основные рекомендации по снижению утомления оператора?
- 7.Что такое кегль? 8.Что характеризует коэффициент работоспособности и скорость различения?

Лабораторная работа № 2.

Определение класса условий труда на рабочем месте

пользователя ПК (по показателям тяжести и напряженности трудового процесса)

Цель работы:

Изучить вредные производственные факторы тяжести и напряженности труда (на примере рабочего места пользователя персонального компьютера /ПК/). Овладеть методикой аттестации рабочих мест, определения класса условий труда. Ознакомиться с принципами оптимальной организации рабочего места.

Задача

В данной работе на примере рабочего места пользователя ПК необходимо оценить класс условий труда по показателям тяжести и напряженности трудового процесса.

Общие положения

Определение класса условий труда на рабочих местах проводится с целью:

- установления приоритетности оздоровительных мероприятий; - создания банка данных по существующим условиям труда; - определения выплат и компенсаций за вредные условия труда.

Для проведения аттестации рабочего места также необходимо комплексно оценить условия труда. Оценка условий труда производится по специальной методике, на основе анализа уровней вредных и опасных факторов на данном рабочем месте.

Вредный производственный фактор - фактор среды и трудового процесса, который может вызвать снижение работоспособности, патологию (профессиональное заболевание), привести к нарушению здоровья потомства.

Вредными могут быть:

- физические факторы: температура, влажность и подвижность воздуха, неионизирующие и ионизирующие излучения, шум, вибрация, недостаточная освещенность;
- химические факторы: загазованность и запыленность воздуха;
- биологические факторы: болезнетворные микроорганизмы;
- факторы тяжести труда: физическая статическая и динамическая нагрузка; большое количество стереотипных рабочих движений, большое число наклонов корпуса, неудобная рабочая поза;
- факторы напряженности труда: интеллектуальные, сенсорные, эмоциональные нагрузки, монотонность и продолжительность работы.

Опасный производственный фактор - фактор среды и трудового процесса, который может вызвать резкое ухудшение здоровья, травму, смерть.

Это: электрический ток, огонь, нагретая поверхность, движущиеся части оборудования, избыточное давление, острые кромки предметов, высота и.т.п.).

Классы условий труда

Все разнообразие условий труда, встречающееся на практике, подразделяется, согласно [1] на четыре класса по уровням вредных и опасных факторов.

1 класс - оптимальный (совокупность факторов позволяет сохранять здоровье, поддерживать высокую работоспособность).

2 класс - допустимый (факторы среды и трудового процесса не превышают установленных норм, а возможные изменения функционального состояния организма, вызванные усталостью, утомлением, восстанавливаются во время регламентированного отдыха или к началу следующей смены).

1 и 2 классы соответствуют безопасным условиям труда.

3 класс - вредный (наличие вредных факторов, оказывающих неблагоприятное действие на организм работающего и/или его потомство).

Вредные условия труда по степени изменений в организме работающих подразделяются на 4 степени.

1 степень 3-го класса (3.1) - вызывает обратимые изменения в организме и обуславливает риск развития заболевания.

2 степень 3-го класса (3.2) - вызывает стойкие функциональные нарушения, временную утрату трудоспособности, начальные признаки профессиональной патологии.

3 степень 3-го класса (3.3) - вызывает развитие профессиональной патологии в легкой форме, рост общей хронической заболеваемости.

4 степень 3-го класса (3.4) - вызывает выраженные формы профессиональных заболеваний, высокий уровень общей заболеваемости.

4 класс - экстремальный, опасный (4) - производственные факторы даже в течение части рабочей смены создают угрозу для жизни, создают высокий риск острых профессиональных поражений.

На практике в первую очередь для оценки класса условий труда устанавливают, соответствует ли нормам санитарно-гигиенических показателей:

- содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны;
- значения параметров микроклимата;
- уровни шума и вибрации, инфра- и ультразвука; - наличие электромагнитных и ионизирующих излучений; - параметры световой среды производственных помещений.

В табл.1 Приложения дана выборка классов условий труда по показателям тяжести,

применимым к трудовому процессу пользователя ПК, в табл.2 Приложения представлены классы условий труда по показателям напряженности трудового процесса.

Прокомментируем некоторые положения этих таблиц.

Удобство или неудобство рабочей позы определяется в первую очередь параметрами основных элементов рабочего места: стола, стула, оборудования и т.д.

В настоящее время большинство из этих параметров стандартизированы и включены в санитарно-гигиенические и эргономические нормативно-правовые акты. Для того, чтобы обеспечивать свободную и удобную рабочую позу (оптимальные условия труда) элементы рабочего места должны удовлетворять требованиям санитарных норм и правил [2]. На рис.1 и в табл.3 Приложения приведены оптимальные размеры основных элементов рабочего места (рабочий стол и стул). Размещение оборудования должно отвечать следующим требованиям:

- экран видеомонитора должен находиться на расстоянии 600 - 700 мм от глаз пользователя;
- клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100 - 300 мм от края, обращенного к пользователю или на специальной выдвижной панели стола. Если рабочее место не отвечает указанным требованиям, то рабочее место пользователя не считается удобным, а рабочая поза - свободной. При работе за компьютером непрерывно в течение 6 часов за время рабочей смены, пользователь находится в вынужденной, неудобной позе 75 % рабочего времени, следовательно условия труда по фактору рабочей позы оцениваются по классу 3.2. Вынужденная рабочая поза вызывает у пользователей ПК статическое перенапряжение мышц шейно-плечевой области и спины, создающее предпосылки для быстрой утомляемости и развития патологии опорнодвигательного аппарата.

По напряженности и тяжести труда СанПиН [2] устанавливает три категории работ: **А, Б, В**. Напряженность этих работ не должна превышать класс условий труда 3.1 по следующим критическим параметрам:

А - работа по считыванию информации с экрана ПЭВМ по предварительному запросу (работа пользователя программных комплексов, операторы технологических процессов) - по максимальному количеству считываемых знаков: не более 60000 знаков за смену; **Б** - работа по вводу информации (работа секретаря, наборщика издательства, бухгалтера, программиста при наборе текста программы, студента при оформлении расчетнопояснительной записки) - по суммарному количеству вводимых знаков: не более 40000 в смену;

В - творческая работа с компьютером в режиме диалога (менеджеры, дизайнеры, творческие работники, студенты в процессе обучения) - по суммарному количеству времени работы за экраном видеотерминала: не более 4 часов в смену.

Общая оценка условий труда с учетом комбинированного действия производственных факторов проводится следующим образом:

1. На основе результатов измерений и экспертных заключений классы условий труда для каждого рассматриваемого фактора сводятся в таблицу.
2. Наиболее высокий класс и степень вредности определяют общую оценку.
3. В случае, если три и более факторов относятся к классу 3.1, то общая оценка условий труда соответствует классу 3.2.
4. При наличии двух и более факторов классов 3.2; 3.3 и 3.4 - условия труда оцениваются на одну степень выше.

При сокращении времени контакта вредными факторами (защита временем) условия труда могут быть оценены как менее вредные, но не ниже класса 3.1.

Рабочее место считается аттестованным, если класс условий труда не превысил 2.

Порядок выполнения работы

- Определите с помощью рулетки основные геометрические параметры своего рабочего места, согласно рис.1.
- Сделайте вывод о соответствии параметров рабочего места оптимальным на основании табл.3. Приложения. Заполните п.1 отчета.
- Заполните п.2 отчета,
- оцените классы условий труда по показателям тяжести и напряженности для предложенного вида работ, согласно табл.1 и 2 Приложения.
- Определите общий класс условий труда на изучаемом рабочем месте, заполните окончательно отчет, сделайте выводы по проделанной работе. **Рекомендации**

Долго сидеть в одном положении вредно!

Это вызывает застой крови не только в конечностях, но и во внутренних органах... Можно, однако, обойтись и старым совковым креслом или просто стулом. Тогда надо помнить следующее. Если стул (кресло) совсем неудобное, лучше его сразу выкинуть, будь оно хоть красного дерева. Не забывайте - при том количестве времени, которое профессионал проводит у компьютера, ВСЕ имеет значение. Итак, сели прямо. Все удобно, все под рукой. Попечатали, помышевозили. Теперь откинемся назад, развалимся, покачаемся на задних ножках. Важно, чтобы и в этом положении все было под рукой и удобно. Во время оно, сидя в простеньком кресле, я ставил рядом стул, чтобы он составлял с подлокотником одну плоскость, и на него клал мышку. А клавиатуру при надобности на колени. Самая развязная и неприличная поза как правило самая удобная. Чтобы положить ноги на стол достаточно прикрыть дверь в кабинет ;)

Ничто не должно отвлекать от работы, ничто не должно вредить здоровью. Если Вы - профессионал, то проведете здесь очень большую часть своей жизни. Должно быть удобно **всегда**.

В продолжение темы, это относится и к столу, и к стулу, и к клавиатуре с мышью. Нога должна стоять большую часть времени на полу полной ступней. Для нее это наиболее здоровое положение. Рука почти всегда должна и локтем, и запястьем и всем, что между ними лежать на чем-нибудь. В том случае, если Вы сидите за двумя столами, составленными углом, положение рук при печати на клавиатуре наиболее хорошее. Когда работаете мышью, рука всегда должна касаться стола и локтем, и запястьем, и предплечьем. Это положение, когда мышцы плечевого пояса наименее нагружены, это профилактика шейного **остеохондроза** (напряженные мышцы плеч все время немного перекашивают шейный отдел позвоночника, что очень быстро дает о себе знать) и **синдрома запястного канала СЗК**.

Симптомы СЗК

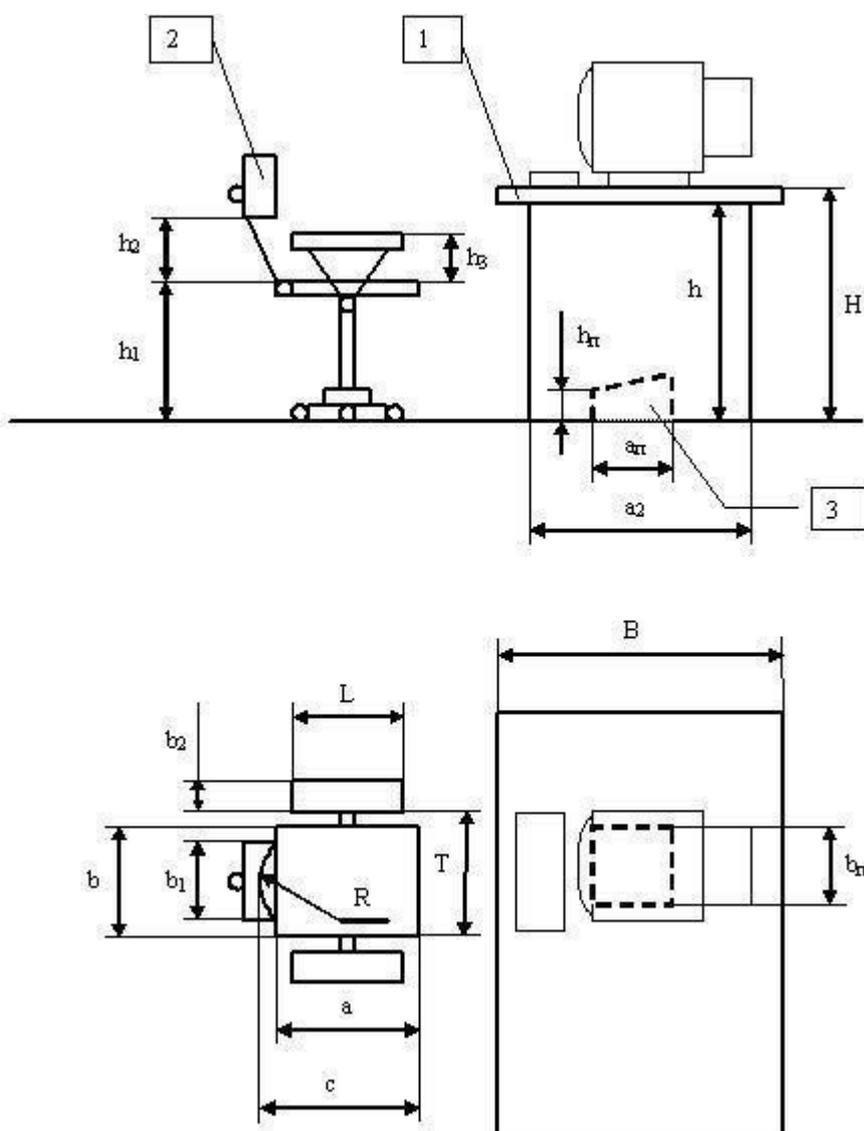
- Жгучая боль и покалывание в области расхождения ветвей срединного нерва (запястье, ладонь, а также пальцы, кроме мизинца).
- Ослабление мышц, обеспечивающих движение большого пальца.
- Болезненность и онемение, заставляющие просыпаться.
- Неловкость и слабость пораженной ладони.

Группы повышенного риска

- Пользователи компьютеров.

- Люди, работа которых требует повторяющихся движений кисти. **Вывод.**
- Сделайте вывод о соответствии параметров рабочего места оптимальным на основании табл.3. Приложения.
- Определите общий класс условий труда на изучаемом рабочем месте, • заполните окончательно отчет, сделайте выводы по проделанной работе.

Рис. 2 Схема рабочего места с ПК



Элементы рабочего места:

1 – рабочий стол; 2- рабочий стул; 3 – подставка для ног.

Приложение

Таблица 1

Классы условий труда по показателям тяжести

Показатели тяжести трудового процесса	Класс условий труда		
	Оптимальный	Допустимый	Вредный (тяжелый труд)

	легкая физическая нагрузка	средняя физическая нагрузка	1 степени	2 степени
	1	2	3.1	3.2
1. Стереотипные рабочие движения (кол-во за смену)				
1.1. При локальной нагрузке (с участием мышц кистей и пальцев рук)	до $2 \cdot 10^4$	до $4 \cdot 10^4$	до $6 \cdot 10^4$	более $6 \cdot 10^4$
1.2. При региональной нагрузке (с участием мышц рук и плечевого пояса)	до 10^4	до $2 \cdot 10^4$	до $3 \cdot 10^4$	более $3 \cdot 10^4$
2. Рабочая поза	Свободная удобная поза (смена позы "сидя-стоя" по усмотрению работника)	Периодическое нахождение в неудобной, фиксированной позе до 25% времени смены (невозможность изменения взаимного расположения различных частей тела)	То же до 50% времени смены (пребывание в вынужденной позе, на корточках и т. п.)	То же более 50% времени смены

Таблица 2

Классы условий труда по показателям напряженности

Показатели напряженности трудового процесса	Класс условий труда			
	Оптимальный	Допустимый	Напряженный труд	
	1	2	3.1	3.2
1. Интеллектуальные нагрузки	Отсутствует необходимость принятия решения	Решение простых альтернативных задач по инструкции	Решение сложных задач с выбором по известным алгоритмам (работа по серии инструкций)	Эвристическая (творческая) деятельность, требующая решения сложных задач при отсутствии алгоритма
1.1. Содержание работы				

1.2. Восприятие сигналов (информации) и их оценка	Восприятие сигналов, не требуется коррекция действий	Восприятие сигналов с последующей коррекцией действий и операций	Восприятие сигналов с последующим сопоставлением фактических значений параметров с их номинальными значениями. Заключительная оценка фактических значений	Восприятие сигналов с последующей комплексной оценкой взаимосвязанных параметров. Комплексная оценка всей производственной деятельности
			параметров	
1.3. Степень сложности задания	Обработка и выполнение задания	Обработка, выполнение задания и его проверка	Обработка, проверка и контроль за выполнением задания	Контроль и предварительная работа по распределению заданий другим лицам
1.4. Характер выполняемой работы	Работа по индивидуальному плану	Работа по установленному графику с возможной его коррекцией по ходу деятельности	Работа в условиях дефицита времени	Работа в условиях дефицита времени и информации с повышенной ответственностью за конечный результат
2. Сенсорные нагрузки				
2.1. Длительность сосредоточенного наблюдения (в % от времени смены)	25 %	26-50%	51-75%	более 75%
2.2. Плотность сигналов (звуковых, световых) и сообщений в среднем за 1 час работы	до 75	75-175	176-300	более 300

2.3. Число производственных объектов одновременного наблюдения	до 5	6-10	11-25	более 25
3. Нагрузка на зрительный анализатор				
3.1. Размер объекта различения (при расстоянии от глаз работающего до объекта различения не более 0.5 м), при длительности сосредоточенного наблюдения % (от времени смены)	более 5 мм	5-10 мм более 50% 1-0.3 мм до 50% менее 0.3 мм до 25 %	1-3 мм более 50% менее 0.3 мм 25-30%	менее 0.3 мм более 50%
3.2. Работа с оптическими приборами (микроскопы, лупы и т.п.) при	25%	26-50%	51-75%	более 75%

длительности сосредоточенного наблюдения % от времени смены				
3.3. Наблюдение за экранами видеотерминалов (часов в смену)	до 2	2 - 3	3 - 4	более 4
4. Нагрузки на слуховой анализатор (при производственной необходимости восприятия речи или дифференцированных сигналов)	Разборчивость слов и сигналов от 100% до 90%	Разборчивость слов и сигналов от 90% до 70%	Разборчивость слов и сигналов от 70% до 50%	Разборчивость слов и сигналов менее 50%
5. Эмоциональные нагрузки				

5.1. Степень ответственности	Несет ответственность за выполнение отдельных элементов задания	Несет ответственность за функциональное качество вспомогательных работ (заданий)	Несет ответственность за функциональное качество основной работы (задания)	Несет ответственность за окончательное функциональное качество (конечной продукции, задания)
Значимость ошибки	Влечет за собой дополнительные усилия со стороны работника	Влечет за собой дополнительные усилия со стороны руководства (бригадиры, мастера и т. п.)	Влечет за собой исправления за счет дополнительных усилий всего коллектива (группы, бригады и т.п.)	Влечет за собой повреждение оборудования, остановку технологического процесса и возможна угроза для жизни
5.2. Степень риска для собственной жизни	Исключена	-	-	Вероятна
5.2. Степень риска для жизни других лиц	Исключена	-	-	Вероятна
6. Монотонность нагрузок				
6.1. Число элементов (приемов), необходимых для выполнения простого задания или в многократно повторяющихся операциях	более 10	9 - 6	5 - 3	менее 3
6.2. Продолжительность в сек. выполнения простых производственных заданий или повторяющихся операций	более 100	100 - 25	24 - 10	менее 10
7. Режим работы				
7.1. Фактическая продолжительность рабочего дня	6 - 7 часов	8 - 9 часов	10 - 12 часов	более 12 часов

7.2. Сменность работы	Односменная работа (без ночной смены)	Двухсменная работа (без ночной смены)	Трёхсменная работа (работа в ночную смену)	Нерегулярная сменность (работа преимущественно в ночную смену)
-----------------------	--	--	---	---

Таблица 3

Параметры оптимального рабочего места пользователя ПК

№	Элемент рабочего места	Параметры	Обозначение по рис. 1	Величина (мм)	Диапазон регулирования (мм)
1	Рабочий стол	Высота рабочей поверхности Ширина Пространство для ног - высота - глубина на уровне колен - глубина на уровне вытянутых ног	H B h a ₁ a ₂	725 800, 1000, 1200, 1400 600 450 650	680-800 нет нет нет нет
2	Рабочий стул (подъемноповоротный)	Ширина сиденья Глубина сиденья Высота поверхности сиденья Угол наклона сиденья - вперед - назад Высота опорной поверхности спинки Ширина спинки Радиус кривизны спинки в горизонтальной плоскости Угол наклона спинки в вертикальной плоскости Расстояние от переднего края сиденья до спинки	b a h ₁ 0 ₀ 0 ⁰ h ₂ b ₁ R 0 ₀ c	400 400 475 0 ₀ 0 ⁰ 300 380 400 0 ₀ 330	нет нет 400-550 0 ₀ -15 ₀ 0 ₀ -15 ₀ 280-320 нет нет от30 ⁰ до+30 ⁰ 260-400

	Подлокотники (съемные или стационарные)	Длина Ширина Высота над сиденьем Расстояние между подлокотниками	L b ₂ h ₃ T	250 50...70 230 425	нет нет 200-260 350-500
3	Подставка для ног	Ширина Глубина Высота Наклон опорной поверхности	b _п a _п h _п 0°	300 400 150 0°	нет нет нет 0°-20°
4	Пюпитр для документов (перемещаемый)				

Список используемой нормативно-технической документации 1. Р

2.2.755-99 “Гигиенические критерии оценки и классификация условий труда по показателям вредности и опасности факторов производственной среды, тяжести и напряженности трудового процесса”.

2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "ГИГИЕНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПЕРСОНАЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫМ МАШИНАМ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ."

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. "Улучшение зрения без очков" Уильям Г. Бейтс, 1990 г. Москва
2. "Популярная медицинская энциклопедия" стр.246, 247
3. “Освещение на производстве. Эколого-гигиеническая оценка и контроль” под ред. академ. РАМН Н.Ф. Измерова, Москва, Редакция журнала " Охрана труда и социальное страхование " 1998
4. "Справочник по инженерной психологии для инженеров и художников-конструкторов" У. Вудсон, Д. Коновер. Изд-во "Мир", Москва, 1968
5. “Компьютер и здоровье” Г.Г. Демирчоглян, "Лукоморье" Новый Центр, Москва 1997 г.
6. “Компьютер и здоровье” Г.Г. Демирчоглян, Москва, “Советский спорт”, 1995 г.
7. „Охрана труда” под ред .проф Б.Ф.Князевского, М.,”Высшая школа”,1982 г., 311с.
8. Г.Н. Бурлак “ Безопасность работы на компьютере: Организация труда на предприятиях информационного обслуживания”, М. “Финансы и статистика”, 1998 ,144с
9. Марат Зиганов “Как повысить качество чтения или сделать чтение продуктивным”, М. Школа рационального чтения ,1996, 115с.
10. Дж. Гибсон “Экологический подход к зрительному восприятию”, М. “Прогресс”,1988
11. Ф.М. Черняловская “Освещение промышленных предприятий и его гигиеническое значение”, М., Медицина, 1971
12. А.С. Шайкевич “Качество промышленного освещения и пути его повышения”, М., 1962

13. Р 2.2.759-99 Гигиенические критерии оценки условий труда по показателям вредности и опасности факторов производственной среды, тяжести и напряженности трудового процесса. Руководство. Издание официальное. Госкомсанэпиднадзор.
14. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным ЭВМ и организации работы.
15. http://www.ci.ru/inform06_02/p_12-13ergon.htm Эргономика работы за компьютером (Субъективные заметки)

Лабораторная работа № 3.

РАБОТА НА ТРЕНАЖЕРЕ СЕРДЕЧНО-ЛЕГОЧНОЙ РЕАНИМАЦИИ.

1. ЦЕЛЬ ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ:

Овладеть приемами сердечно-легочной реанимации.

2. НАЗНАЧЕНИЕ.

Тренажер сердечно-лёгочной и мозговой реанимации «Максим III-01» («Максим-III») предназначен для обучения и отработки навыков оказания первой помощи (экстренной доврачебной помощи), с использованием пульта контроля-управления и обучающей интерактивной анимационной компьютерной программы (ИАКП) «Максим». ИАКП «Максим» позволяет проводить индивидуальное и групповое обучение приемам СЛР, сохранять результаты в памяти компьютера и распечатывать их.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Проведение сердечно-легочной реанимации

В экстренных ситуациях первую медицинскую помощь нужно оказывать очень быстро и правильно. Лишь тогда есть шансы на возвращение человека к жизни.

Сердечно-легочная реанимация — это комплекс мероприятий, направленных на возвращение человека к жизни в случае остановки кровообращения или дыхания.

Вообще все мероприятия можно разделить на две большие группы — **базовая и специализированная** сердечно-легочная реанимация (СЛР).

Специализированная, что видно уже из названия, проводится в специализированных палатах, требует соответствующего оборудования и медикаментов, а также образования.

Здесь мы рассмотрим только вопросы базовой реанимации.

Показания к проведению СЛР: отсутствие сознания, дыхания, пульса на сонных артериях, преагональное, агональное состояния, клиническая смерть.

Если сердцебиение выслушивается, пульс и дыхание сохранены и даже вполне ритмичны — реанимационные мероприятия не требуются.

Базовая сердечно-легочная реанимация включает в себя три этапа (ABC):

обеспечение проходимости дыхательных путей (A — Airway); проведение

искусственного дыхания (B — Breathing);

проведение непрямого массажа сердца (C — Circulation).

На практике существует универсальный алгоритм действий при внезапной смерти взрослых, который включает последовательно все эти этапы.

Оценка наличия сознания у пострадавшего

Для начала необходимо оценить наличие травмы, особенно головы или шеи — при подозрении на наличие травмы перемещать пострадавшего возможно только в случае абсолютной необходимости. После этого можно хлопнуть или легко встряхнуть его за плечи, при этом громко задавая вопрос типа: — С вами все в порядке?

Обеспечение проводимости дыхательных путей, оценка самостоятельного дыхания

Первое — пострадавшего нужно ровно уложить на спину на твердую плоскую поверхность. При этом поворачивать его нужно «как единое целое», не допуская перемещения частей тела относительно друг друга или их вращения.

Второе — освободить рот от жидкого содержимого (указательным и средним пальцами, обернутыми в кусок ткани) и твердых инородных тел (согнутым указательным пальцем). Затем обеспечить проходимость верхних дыхательных путей — запрокинув голову и подняв подбородок или выдвинув вперед нижнюю челюсть. Если есть подозрение на травму головы или шеи, выполняется только выдвижение нижней челюсти вперед.

Третье — приложить ухо ко рту и носу пострадавшего и оценить движения грудной клетки при вдохе и выдохе, наличие шума выдыхаемого воздуха и ощущение от движения воздуха (оценка должна занимать не более 10 секунд).

Четвертое — если после обеспечения проходимости дыхательных путей восстанавливается дыхание и есть признаки кровообращения, пострадавшего нужно повернуть на бок и положить голову таким образом, чтобы жидкость могла свободно вытекать изо рта.

Если дыхание отсутствует, следует начать следующий этап — проведение искусственного дыхания

При отсутствии специального оборудования (например, мешка Амбу) наиболее эффективным является дыхание «рот в рот», которое проводят сразу после обеспечения проходимости дыхательных путей.

Главный недостаток этого метода заключается в наличии психологического барьера — тяжело заставить себя дышать в рот или в нос другому, порой чужому и незнакомому человеку, особенно если предварительно у того возникла рвота.

Левой рукой придерживая голову пострадавшего в запрокинутом положении, одновременно прикрывают пальцами носовые ходы, для обеспечения герметичности. Далее нужно сделать глубокий вдох, обхватив губами рот пострадавшего, и произвести вдувание. Рот предварительно с гигиенической целью накрыть любой чистой материей.

Данную процедуру следует повторять с частотой 10-12 дыхательных циклов в минуту (один раз каждые 5-6 секунд). Пассивный выдох должен быть полным (время не имеет значения), очередное вдувание воздуха можно делать, когда опустилась грудная клетка.

Основным критерием эффективности искусственного дыхания являются движения грудной клетки при вдохе и выдохе, шум выдыхаемого воздуха и ощущение его движения. Если этого не наблюдается, следует повторно очистить дыхательные пути, а также убедиться в отсутствии обструкции (например, инородным телом) на уровне гортани.

При появлении признаков самостоятельного дыхания у пострадавшего искусственную вентиляцию легких сразу не прекращают, ее продолжают до тех пор, пока число самостоятельных вдохов не будет соответствовать 12-15 в минуту. При этом по возможности синхронизируют ритм вдохов с восстанавливающимся дыханием у пострадавшего. **Оценка кровообращения**

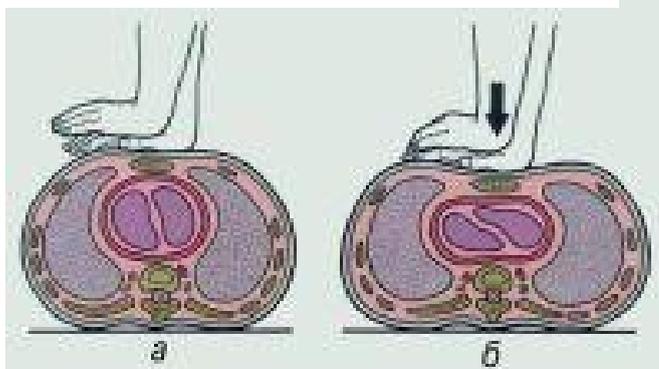
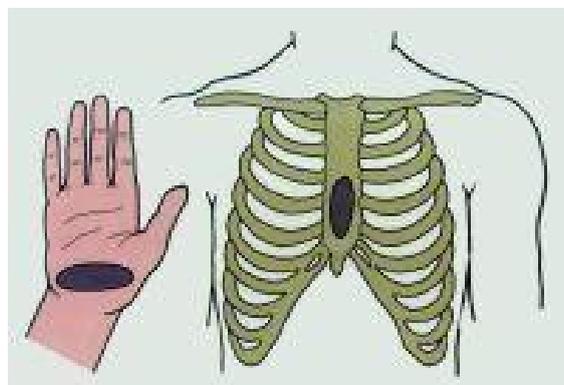
Проводится параллельно искусственному дыханию — нужно определить пульсацию на сонной или бедренной артериях. Проще и лучше на сонной — легкое прижатие двумя или тремя пальцами в ямке между боковой поверхностью гортани и мышечным валиком на боковой поверхности шеи.

Непрофессиональным спасателям, кроме того, рекомендуется дополнительно руководствоваться косвенными признаками — дыханием, кашлем, движениями пострадавшего в ответ на искусственное дыхание (оценка должна занимать не более 1015 секунд).

Убедившись в отсутствии у пациента сердечной деятельности, необходимо приступить к проведению непрямого (закрытого) массажа сердца

Руки спасателя располагаются на груди пострадавшего на 2-3 см выше мечевидного отростка — часть грудины, расположенная ниже места прикрепления к ней хрящей X ребер. Кисти рук кладут одна на другую («в замок») в нижней трети грудины.

Перед началом компрессий грудной клетки следует провести 2-3 интенсивных вдувания воздуха в легкие пострадавшего и нанести удар кулаком в область проекции сердца (прекардиальный удар). Этого иногда бывает достаточно, чтобы сердце вновь «заработало», при этом «лупить со всей силы» по груди не нужно и опасно, этим вы вполне можете сломать человеку ребра. После этого начинают компрессионные сжатия грудной клетки в передне-заднем направлении на 2,5-5 см с частотой 80-100 раз в минуту.



Усилия прилагаются строго вертикально на нижнюю треть грудины при помощи скрещенных запястий распрямленных в локтях рук, не касаясь пальцами грудной клетки. Сжатие и прекращение сдавления должны занимать равное время, при прекращении сдавления руки от грудной клетки не отрываются.

Одновременное проведение искусственного дыхания и закрытого массажа сердца

Если при первом осмотре самостоятельное дыхание отсутствует, сначала производятся два вдоха, одновременно оценивается их эффективность.

Затем, если реанимацию проводит один человек, 15 сжатий грудной клетки нужно чередовать с двумя вдохами, если двое — 5 сжатий грудной клетки чередовать с одним вдохом, прекращая непрямой массаж сердца на 1-2 секунды при вдувании воздуха в легкие.

Дыхание «рот в рот» представляет опасность для спасателя и может вызвать его инфицирование. Считается, что непрямой массаж сердца можно проводить и без искусственной вентиляции легких — если нет специальных приспособлений для проведения искусственного дыхания: мешка Амбу, аппарата ИВЛ и т.д. Однако такая методика менее эффективна, и если есть возможность, все же следует остановиться на искусственном дыхании.

Контроль состояния пострадавшего в ходе проведения реанимации

После каждых 4 циклов искусственного дыхания и сжатия грудной клетки, нужно проверять пульс на сонной артерии (в течение 3-5 секунд). Если пульс появился, непрямой массаж сердца следует прекратить и оценить самостоятельное дыхание.

Если оно отсутствует, нужно продолжать искусственное дыхание при одновременном определении пульсации на сонной артерии после каждых 10 вдуваний воздуха в легкие.

При восстановлении самостоятельного дыхания и отсутствии сознания необходимо поддерживать проходимость верхних дыхательных путей и тщательно контролировать наличие дыхания и пульсации на сонной артерии до приезда реанимационной бригады.

Необратимые изменения в головном мозге возникают спустя 3-4 минуты с момента остановки кровообращения, именно поэтому ранняя помощь и начало реанимационных мероприятий имеет огромное значение. Отказ от применения реанимационных мероприятий или их прекращение допустимы только при констатации биологической смерти или признании этих мер абсолютно бесперспективными.

Параллельно с реанимационными действиями (не прерывая их) нужно вызвать бригаду скорой помощи и проводить диагностику состояния пострадавшего.

4. ОПИСАНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТРЕНАЖЁРА

Тренажер работает в учебном и тестовом режимах. Учебный режим позволяет отрабатывать навыки отдельных реанимационных действий. Тестовый режим предназначен для проверки правильности выполнения комплекса реанимационных действий в одном из четырех соотношений искусственной вентиляции легких (ИВЛ) и непрямого массажа сердца (НМС):

Режим реанимации одним спасателем 2(ИВЛ) : 15(НМС).

Режим реанимации двумя спасателем 1(ИВЛ) : 5(НМС).

Режимы, рекомендованные Европейским советом по реанимации (ERC):

Режим реанимации 2(ИВЛ) : 30(НМС).

Режим реанимации 30 (НМС) : 2(ИВЛ).

5. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ С ПРОГРАММОЙ «МАКСИМ»

Для запуска программы следует использовать иконку «Максим», созданную при установке программы. После запуска программы открывается её стартовое окно (рис. 1). Для начала работы необходимо нажать кнопку выбранного режима на мониторе компьютера или запустить тестовый режим с пульта.



Рис. 1. Стартовое окно программы. **Учебный**

режим

Учебный режим используется для отработки отдельных элементов реанимации. Режим сопровождается звуковыми подсказками, текстовыми комментариями и рисунками. Для отключения звукового сопровождения необходимо в левом верхнем углу окна программы выбрать меню **Файл**, а затем – **Звук**. Для включения звука необходимо выполнить те же действия.

Учебный режим состоит из 5 этапов:

1) Проверка состояния пострадавшего

- проверка пульса

2) Подготовка к проведению ИВЛ

- дыхательные пути

- ремень

3) Искусственная вентиляция легких (ИВЛ)

4) Непрямой массаж сердца (НМС)

5) Включение пульса

Для навигации по учебному режиму используются кнопки «Назад» и «Вперед». Каждое из обрабатываемых действий можно повторить, нажав кнопку «Назад». Для перехода к следующему действию необходимо нажать кнопку «Вперед». Для выхода из учебного режима следует нажать кнопку «В начало».

Порядок действий:

1 этап - Проверка состояния пострадавшего

Проверить пульс на сонной артерии и состояние зрачков.

- **проверка пульса** (рис. 2) – «подушечками» пальцев определить пульсацию сонной артерии на передней поверхности шеи;



Рис. 2. Этап «Проверка состояния пострадавшего – проверка пульса».

- состояние зрачков (рис. 3) – оттянуть верхнее веко, посмотреть состояние зрачка.

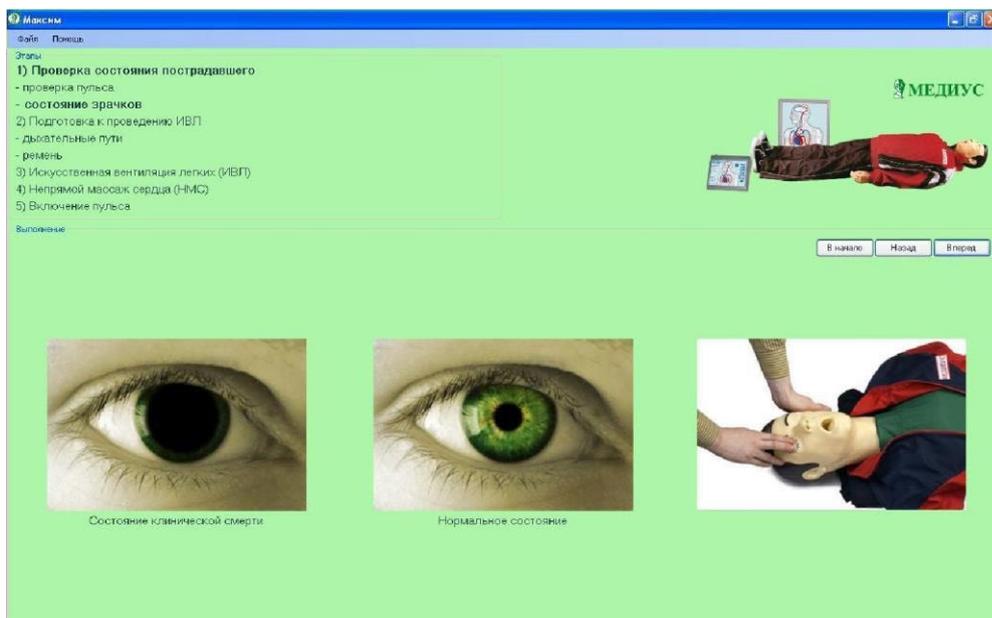


Рис. 3. Этап «Проверка состояния пострадавшего – состояние зрачков»

Пульс отсутствует, зрачки глаз тренажёра расширены – «Пострадавший» находится в состоянии клинической смерти. **2 этап – Подготовка к проведению ИВЛ**

- **дыхательные пути** (рис. 4) – запрокинуть голову пострадавшего в положение, обеспечивающее открытие дыхательных путей.

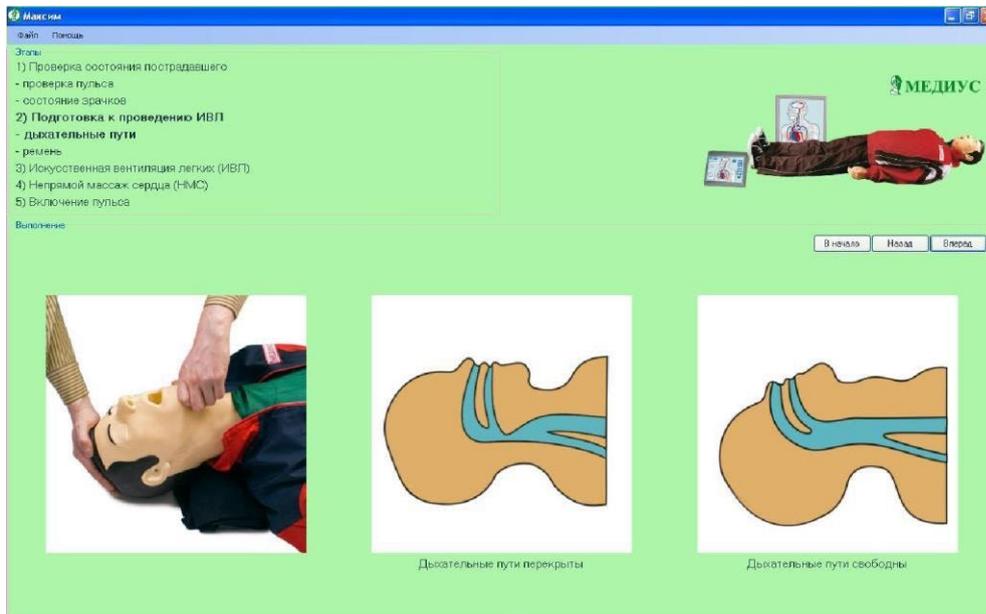


Рис. 4. Этап «Подготовка к проведению ИВЛ – дыхательные пути».

При угле запрокидывания $15^{\circ} \div 20^{\circ}$ на пульте контроля-управления включается зелёный сигнал – «Правильное положение».

- ремень (рис. 5) – расстегнуть поясной ремень.

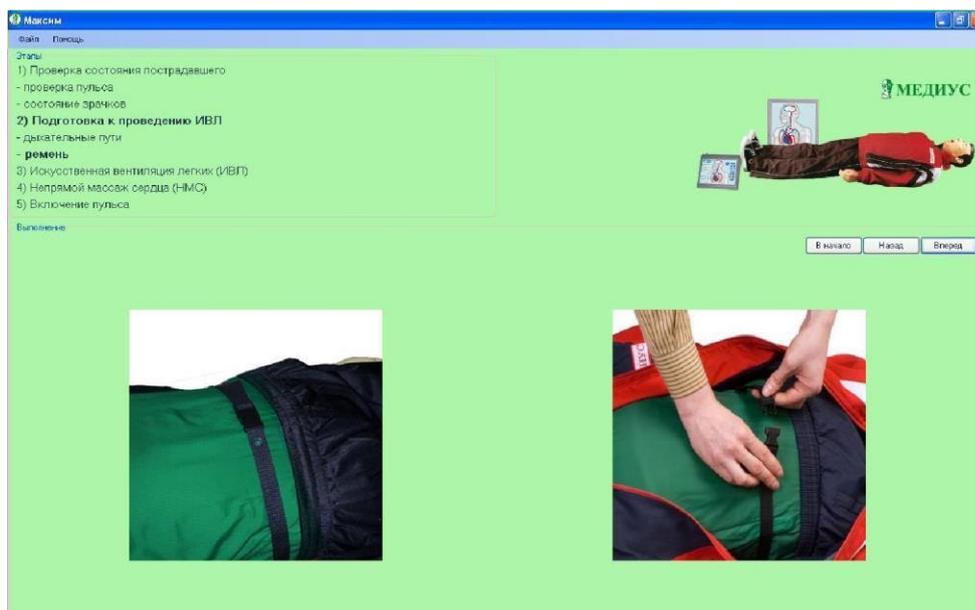


Рис. 5. Этап «Подготовка к проведению ИВЛ – ремень».

На пульте контроля-управления включается зелёный сигнал «Пояс расстегнут».

3 этап – Искусственная вентиляция лёгких (ИВЛ) (рис. 6)

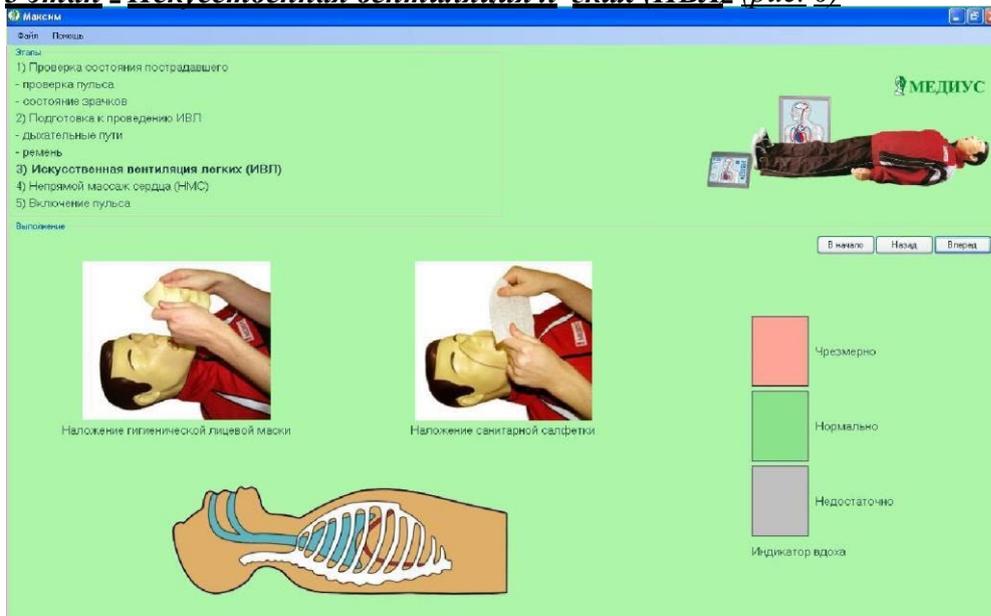


Рис. 6. Этап «Искусственная вентиляция лёгких (ИВЛ)».

Сразу после выполнения действия кратковременно (0.5 сек) изменяет цвет на более насыщенный поле индикатора вдоха

«Нормально». 4 этап – Непрямой массаж сердца (НМС) (рис. 7)

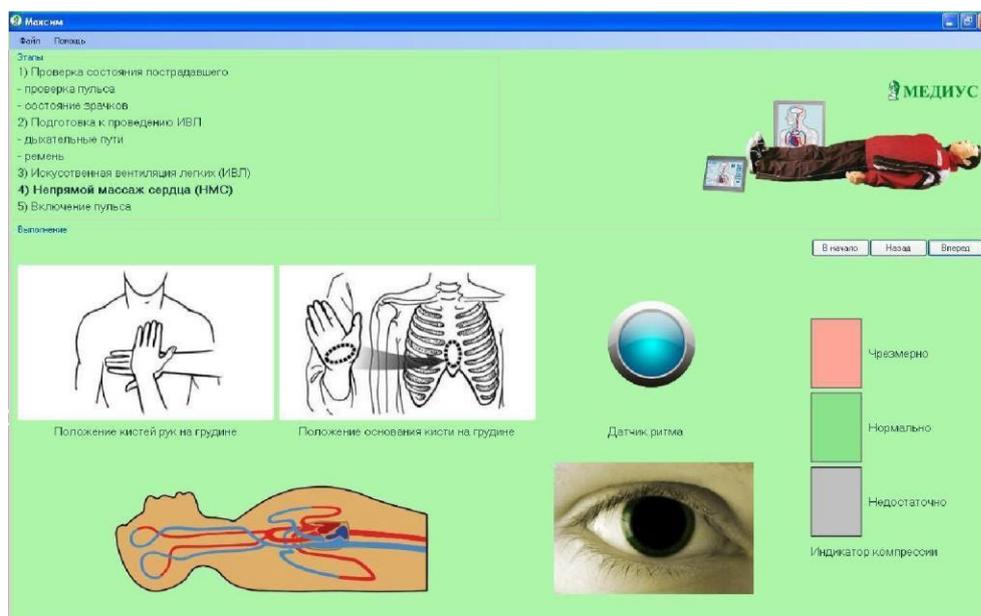


Рис. 7. Этап «Непрямой массаж сердца (НМС)».

На мониторе на шкале «Индикатор компрессии» при правильном выполнении действий кратковременно загорается зелёный сигнал «Нормально». При неправильном положении рук на грудине или смещении рук и нормальном нажатии, включается звуковой сигнал «Неправильное положение рук». В случае чрезмерного нажатия при правильном или неправильном положении рук звучит сигнал «Перелом ребер». Ритм нажатий задается световым сигналом датчика ритма. 5 этап – Включение пульса (рис. 8)

Данный этап наглядно демонстрирует состояние пострадавшего после правильно проведенных реанимационных действий – появление пульса, сужение зрачков.

Включить кнопку «Пульс» на мониторе компьютера или на пульте контролеуправления.

- «подушечками» пальцев определить пульсацию сонной артерии на передней поверхности шеи;
- оттянув верхнее веко, посмотреть состояние зрачка – Нормальное (зрачок сужен). На мониторе отображается кровообращение, идет ЭКГ, зрачок сужен.

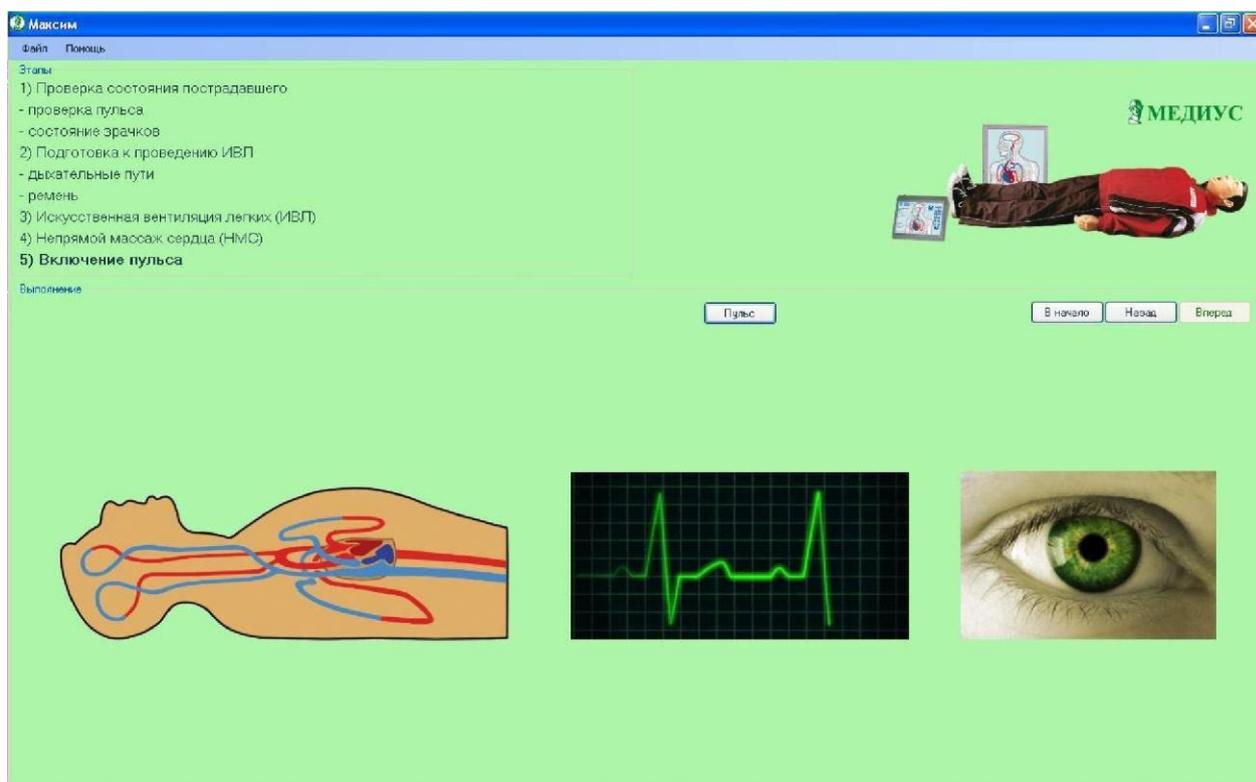


Рис. 8. Этап «Включение пульса».

Выключить кнопку «Пульс» – учебный режим закончен. Для выхода из учебного режима необходимо нажать кнопку «В начало» на мониторе компьютера или кнопку «Сброс» на пульте контроля-управления, при этом включится зелёный сигнал «Сброс» и звуковой сигнал. На мониторе отобразится стартовая картинка (рис. 1).

Тестовый режим

Для запуска выбранного тестового режима следует нажать соответствующую кнопку в стартовом окне программы (рис. 1) или на пульте контроля-управления.

Тестовый режим проводится в течение одной минуты. Время отсчитывается сразу же после выбора одного из четырех режимов на мониторе или на пульте контроля-управления.

При выполнении теста необходимо строго соблюдать последовательность действий. Кроме того за отведённую минуту следует произвести вполне определённое количество реанимационных действий:

режим «2 : 15» – цикл 2 ИВЛ и 15 НМС повторить 5 раз,

режим «1 : 5» – цикл 1 ИВЛ и 5 НМС повторить 10 раз, режим

«2 : 30» – цикл 2 ИВЛ и 30 НМС повторить 2 раза, режим «30

: 2» – цикл 30 НМС и 2 ИВЛ повторить 2 раза.

Сразу после запуска тестового режима зрачки глаз тренажёра расширены, пульс отсутствует. При выполнении теста учитываются все реанимационные действия, в том числе и те, которые были совершены с ошибками. При каждом нажатии на грудную клетку наблюдается кратковременное сужение зрачков тренажера.

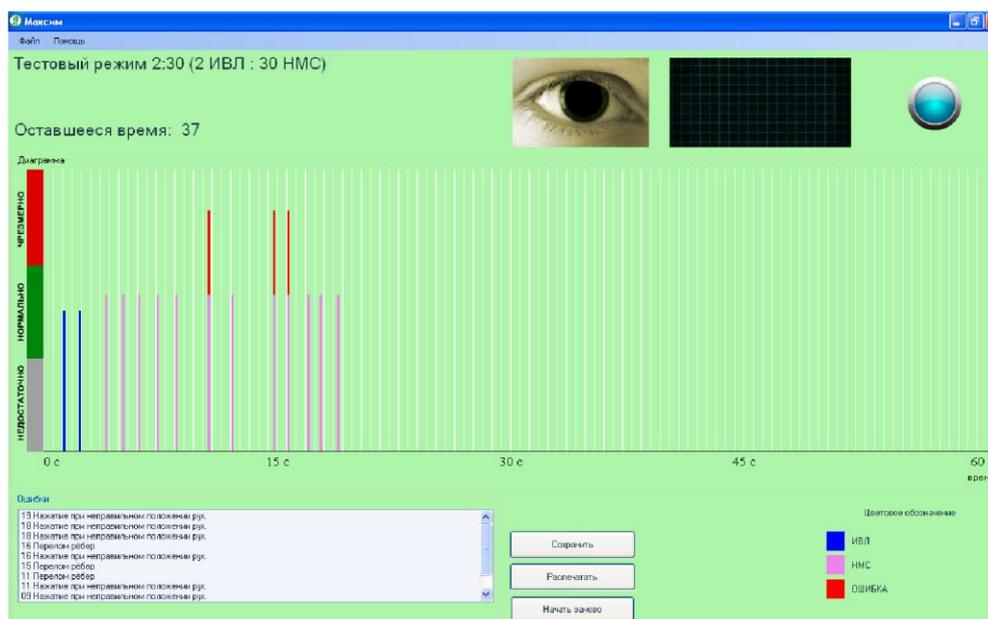


Рис. 9. Вид экрана компьютера в ходе тестового режима.

В ходе теста на монитор компьютера выводится следующая информация (рис. 9):

Наименование выполняемого теста – Тестовый режим 2:30 (2ИВЛ : 30 НМС).

Секундомер – показывает оставшееся время для прохождения теста – 37 сек.

Датчик ритма – цветовой и звуковой сигнал задаёт ритм выполнения НМС, который равен одному нажатию за 0,6 секунды.

Диаграмма – графически отображает выполненные действия за данный промежуток времени. Цветовое обозначение:

белый цвет – временные метки, интервал между метками – 0,6 сек;

синий – искусственная вентиляция легких (ИВЛ); **сиреневый** – непрямой массаж сердца (НМС);

красный – ошибки (перелом ребер при выполнении НМС, недостаточный или чрезмерный объем воздуха при выполнении ИВЛ).

Ошибки – фиксируются ошибки, сделанные при прохождении теста, с указанием времени. К ошибкам, при которых тест не прерывается, относятся выполнение НМС при неправильном положении рук, нажатие с усилием выше 252 кгс (перелом ребер), ИВЛ при неправильном положении головы. В остальных случаях тест прерывается.

Любое нарушение последовательности реанимационных действий, а также недостаточное количество произведенных действий приводит к остановке тестового режима и выдаче результата «Тест не пройден», при этом значки пострадавшего остаются расширенными, пульс отсутствует. Зрачок глаза на мониторе также расширен, ЭКГ отсутствует.



Рис. 10. Результат теста.

При выполнении требуемого количества реанимационных действий в правильной последовательности за интервал времени, не превышающий одну минуту, выдается результат «Тест пройден успешно» (см. рис. 10), при этом зрачки глаз тренажера сужаются, появляется пульс. Зрачок глаза на мониторе также сужен, идет ЭКГ. В поле «Ошибки» выводится список всех ошибок, допущенных в данном тесте.

Результат можно сохранить в формате JPG – для этого необходимо нажать на кнопку «Сохранить» или отправить на печать – для этого необходимо нажать на кнопку «Распечатать».

Для повторного выполнения теста или перехода в учебный режим необходимо нажать кнопку «Начать заново» на мониторе компьютера или кнопку «Сброс» на пульте контроля-управления. На мониторе отобразится стартовое окно программы (рис. 1).

Практическая часть.

1. Каждый студент отрабатывает на тренажере практические навыки оказания первой помощи – реанимационные мероприятия – в режим «2 : 15» – цикл 2 ИВЛ и 15 НМС. Повторить 5 раз.
2. Студенты разбиваются на пары и отрабатывают реанимационные мероприятия в режиме «1 : 5» – один студент выполняет цикл 1 ИВЛ, второй студент выполняет 5 НМС. Повторить 10 раз.
3. В случае успешного выполнения реанимации компьютерная программа автоматически фиксирует, что тест пройден.

Лабораторная работа № 4

ОКАЗАНИЕ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ ПРИ ТЕРМИНАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Оказание первой медицинской помощи при терминальных состояниях.

Терминальные состояния могут быть следствием различных причин: шока, инфаркта миокарда, массивной кровопотери, закупорки дыхательных путей или асфиксии, электротравмы, утопления, заваливания землей и т. д. В терминальном состоянии выделяют 3 фазы, или стадии:

- 1) преагональное состояние;
- 2) агония;

3) клиническая смерть. **Реанимация при остановке дыхания.**

Искусственное дыхание является единственным методом лечения состояний, при которых самостоятельное дыхание больного не может обеспечить достаточное насыщение крови кислородом.

Существуют различные методы искусственной вентиляции легких. Для проведения искусственного дыхания необходимо уложить больного на спину, расстегнуть стесняющую грудную клетку одежду и обеспечить свободную проходимость дыхательных путей. Если в полости рта или глотке имеется содержимое, его нужно быстро удалить пальцем, салфеткой, платком или при помощи любого отсоса. При проведении дыхания рот в рот голову пострадавшего удерживают в определенном положении. Проводящий реанимацию, сделав глубокий вдох и плотно прижав свой рот ко рту больного, вдвухает в его легкие свой выдыхаемый воздух. При этом рукой, находящейся у лба пострадавшего, необходимо зажать нос. Выдох осуществляется пассивно, за счет эластических сил грудной клетки. Число дыханий в минуту должно быть не менее 16-20.

Ни в коем случае нельзя начинать искусственное дыхание, не освободив дыхательные пути (рот и глотку) от инородных тел, слизи, пищевых масс.

Основными симптомами остановки сердца, которые позволяют быстро поставить диагноз, являются:

- 1) потеря сознания;
- 2) отсутствие пульса, в том числе на сонных и бедренных артериях;
- 3) отсутствие сердечных тонов;
- 4) остановка дыхания;
- 5) бледность или синюшность кожи и слизистых оболочек;
- 6) расширение зрачков;
- 7) судороги, которые могут появляться в момент потери сознания и быть первым заметным окружающим симптомом остановки сердца.

Необходимо немедленно приступить к реанимации - массажу сердца и искусственному дыханию. Следует помнить о том, что массаж сердца всегда должен проводиться одновременно с искусственным дыханием, в результате которого циркулирующая кровь снабжается кислородом. В противном случае реанимация бессмысленна.

При проведении наружного массажа сердца больного укладывают на спину на твердое основание (пол, земля). Ладонными поверхностями рук, наложенных одна на другую, надавливают на грудину с такой силой, чтобы прогнуть ее по направлению к позвоночнику на 4-5 см. Частота сжатий 50-70 в минуту. Руки должны лежать на нижней трети грудины, т. е. на 2 пальца выше мечевидного отростка. У детей массаж сердца следует проводить одной рукой.

Если реанимацию проводит один человек, то через каждые 15 сдавливаний грудины с интервалом в 1 с. он должен, прекратив массаж, произвести 2 сильных вдоха по методу рот в рот. При участии в реанимации двух человек следует производить одно раздувание легких после каждых 5 сдавливаний грудины. Эффективность массажа оценивают по признакам:

- 1) появление пульса на сонных, бедренных артериях;
- 2) сужение зрачков и появление реакции их на свет;
- 3) исчезновение синюшной окраски и "мертвенной" бледности; 4) последующее восстановление самостоятельного дыхания.

Понятие о мнимой и действительной смерти. Признаки смерти.

Смерть состоит из двух фаз - клинической и биологической смерти. Во время клинической смерти, длящейся 5-7 минут, человек уже не дышит, сердце перестает биться, однако необратимые явления в тканях еще отсутствуют. В этот период организм еще можно оживить. По истечении 8-10 минут наступает биологическая смерть; в этой фазе спасти пострадавшему жизнь уже невозможно.

При установлении жив ли пострадавший или уже мертв, исходят из так называемых сомнительных и явных трупных признаков.

Сомнительные признаки смерти: пострадавший не дышит, биения сердца не определяется, отсутствует реакция на укол иглой, реакция зрачков на сильный свет отрицательная.

До тех пор, пока нет полной уверенности в смерти пострадавшего, мы обязаны оказывать ему помощь в полном объеме.

Явные трупные признаки: одним из первых глазных признаков является помутнение роговицы и ее высыхание. При сдавливании глаза с боков пальцами зрачок суживается и напоминает кошачий глаз.

Трупное окоченение начинается через 2-4 часа после смерти. Охлаждение тела происходит постепенно; появляются трупные синеватые пятна.

1. Вводная часть.
2. Общие принципы оказания первой медицинской помощи.
3. Правила и [техника](#) проведения искусственного дыхания и непрямого массажа сердца.
4. Первая помощь при обморожениях, обмороке, поражении [электрическим](#) током, при тепловом и солнечном ударах.
5. Правила оказания помощи утопающему.

1. Вводная часть.

Чрезвычайными ситуациями (ЧС) принято называть обстоятельства, возникающие в результате аварий и катастроф в промышленности и на транспорте. Они сопровождаются разрушением зданий, сооружений, транспортных средств, инженерных коммуникаций, гибелью людей, уничтожением оборудования и материальных ценностей. Такие события требуют экстренных мер по ликвидации их последствий, проведению аварийно – спасательных и других неотложных [работ](#).

В результате аварий и катастроф и других чрезвычайных ситуациях массовые поражения могут возникнуть внезапно и одномоментно. Огромное количество раненых и пораженных будут нуждаться в первой медицинской помощи. Медперсонала на каждого просто не хватит, да и прибыть в район бедствия они могут не всегда быстро, как этого требует ситуация.

Несчастные случаи часто происходят в таких условиях, что нет возможности быстро сообщить об этом на станцию «Скорой помощи». В этих условиях очень важно экстренно оказать пострадавшему первую медицинскую помощь. Она является неотъемлемой частью лечения травм и различных внезапно возникающих состояний.

Поэтому приемами и способами первой медицинской помощи при терминальных состояниях должен владеть каждый человек.

Знание приемов оживления, а также признаков жизни и смерти является наиболее важным моментом в мероприятиях по оказанию первой медицинской помощи.

Оказывая первую помощь, необходимо руководствоваться следующими принципами: - руководство по оказанию первой помощи должен брать на себя один человек; оказывают помощь не суетясь, спокойно, уверенно;

- особую осторожность надо проявлять в случаях, когда приходится извлекать пострадавшего из автомобиля, из-под обломков при обвалах и т. д.; неумелые действия в таких случаях могут усилить страдания и усугубить тяжесть повреждения;
- пострадавшего укладывают в безопасное место, ослабляют стягивающие части одежды, пояс, воротник;
- оказав первую помощь, пострадавшего немедленно отправляют в ближайшее лечебное учреждение.

2. Общие принципы оказания первой медицинской помощи.

Первая медицинская помощь представляет собой комплекс срочных мероприятий, направленных на сохранение жизни и здоровья пострадавших при травмах, [несчастных случаях](#), отравлениях и внезапных заболеваниях.

Время от момента травмы, отравления до момента получения помощи должно быть предельно сокращено. Оказывающий помощь обязан действовать решительно, но обдуманно и целесообразно.

Прежде всего необходимо принять меры к прекращению воздействия повреждающих факторов.

Важно уметь быстро и правильно оценить состояние пострадавшего. При осмотре сначала устанавливают, жив он или мертв, затем определяют тяжесть поражения, продолжается ли кровотечение. Во многих случаях попавший в беду человек теряет сознание.

Оказывающий помощь должен уметь отличить потерю сознания от смерти.

ПРИЗНАКИ ЖИЗНИ:

- наличие пульса на сонной артерии. Для этого указательный и средний пальцы прикладывают к углублению на шее спереди от верхнего края грудины – ключично – сосцевидной мышцы, которая хорошо выделяется на шее;
- наличие самостоятельного дыхания. Устанавливается по движению грудной клетки, по увлажнению [зеркала](#), приложенного ко рту и носу пострадавшего;
- реакция зрачка на свет. Если открытый глаз пострадавшего заслонить рукой, а затем быстро отвести ее в сторону, то наблюдается сужение зрачка.

При обнаружении признаков жизни необходимо немедленно приступить к оказанию первой помощи.

Нужно выявить, устранить или ослабить угрожающие жизни проявления поражения – кровотечение, остановка дыхания и сердечной деятельности, нарушение проходимости дыхательных путей, сильная боль.

Следует помнить, что отсутствия сердцебиения, пульса, дыхания и реакции зрачков на свет еще не означает, что пострадавший мертв.

Оказание помощи бессмысленно при явных признаках смерти:

- помутнение и высыхание роговицы глаза;
- при сдавливании глаза с боков пальцами зрачок сужается и напоминает кошачий глаз; - появление трупных пятен и трупного окоченения.

Во всех случаях оказания первой помощи необходимо принять меры по доставке пострадавшего в лечебное учреждение или вызвать «скорую помощь». Вызов медработника не должен приостанавливать оказание первой медицинской помощи.

Следует помнить, что оказание помощи связано с определенным риском. При контакте с кровью и другими выделениями пострадавшего в некоторых случаях возможно заражение инфекционными заболеваниями, в т. ч. сифилисом, СПИДом, инфекционным гепатитом, поражение электрическим током, утопление при захвате пострадавшим, а также

получение травматических и термических повреждений. Это ни в коем случае не освобождает от гражданской и моральной ответственности по оказанию медицинской помощи пострадавшим, но требует знания и соблюдения простейших мер [безопасности](#).

При необходимости контакта с кровью и другими выделениями необходимо надеть резиновые перчатки, при их отсутствии, окутать руку целлофановым пакетом.

При извлечении из воды утопающего нужно подплыть к нему сзади и крайне осторожно. Лучше извлекать человека с помощью палки, ремня, веревки или другого предмета. При пожаре необходимо принимать меры по предупреждению отравления продуктами сгорания, для чего срочно вывести или вынести пострадавшего из опасной зоны. При оказании помощи в [автомобильной аварии](#) пострадавшего выносят с проезжей части дороги и обозначают место аварии хорошо видимыми знаками.

3. Правила и техника проведения искусственного дыхания и непрямого массажа сердца.

Процесс дыхания состоит из ритмично повторяющихся вдохов и выдохов. При вдохе, благодаря сокращению определенных мышц, грудная клетка расширяется, воздух заполняет легкие. Вслед за этим мышцы расслабляются, грудная клетка опадает, сжимая легкие и вытесняя из них воздух, происходит выдох. Частота дыхания у взрослого человека 16-18 раз в минуту.

При нарушении или остановке у пораженного естественного дыхания ему делают искусственное дыхание. При его осуществлении следует соблюдать ряд правил: - по возможности обеспечить приток к пораженному свежего воздуха, освободить его от стесняющей одежды, расстегнуть воротник, ремень, лифчик;

- при наличии во рту пораженного рвотных масс, песка, земли и других веществ, закупоривающих горло, - очистить рот от них указательным пальцем, обернутым платком или куском марли;

- если язык запал, вытянуть его;

- соблюдать нормальный ритм дыхания (16-18 раз в минуту) и синхронность движений.

Существует несколько способов искусственного дыхания.

На незараженной местности чаще пользуются способом «изо рта в рот». Этот способ основан на активном вдувании воздуха в легкие пораженного. Для этого его кладут на спину и запрокидывают голову назад. Чтобы удержать ее в таком положении, под лопатки подкладывают что-нибудь твердое. Удерживая одной рукой голову пораженного в указанном положении, другой рукой ему оттягивают нижнюю челюсть книзу так, чтобы рот был полуоткрыт. Сделав глубокий вдох, оказывающий помощь прикладывает через платок или кусок марли свой рот ко рту пораженного и вдыхает в него воздух из своих легких в течение 2 с. Одновременно пальцами руки, удерживающей голову, он сжимает пораженному нос. Грудная клетка пострадавшего при этом расширяется - происходит вдох. Затем оказывающий помощь отнимает свои губы ото рта пораженного и,



Рис. 1. Проведение искусственного дыхания (а) и непрерывного массажа сердца (б)

надавливая руками в течение 2-3 с. на его грудную клетку, выпускает воздух из легких - происходит выдох (рис. 1). Эти действия повторяют 16-18 раз в минуту.

Вдувание воздуха в легкие пораженного можно производить и через [специальную](#) трубку - воздуховод.

Наряду с остановкой дыхания у пораженного может прекратиться деятельность сердца. В этом случае одновременно с искусственным дыханием следует произвести так называемый непрямой массаж сердца. Если помощь оказывают два лица, то один делает искусственное дыхание по способу «изо рта в рот», второй же, встав возле пораженного с левой стороны, кладет ладонь одной руки на нижнюю треть его грудины, а вторую руку - на первую и при выдохе пораженного ритмически делает 3-4 толчкообразных надавливания. Если помощь оказывает один человек, то, надавив несколько раз на грудину, он прерывает массаж и один раз вдувает воздух в легкие пораженного, затем повторяет надавливания на грудину и вдувает воздух. И так до тех пор пока пораженный не начнет самостоятельно дышать.

4. Первая помощь при отморожениях, обмороке, поражении электрическим током, при тепловом и солнечном ударах. Правила оказания помощи утопающему.

ОТМОРОЖЕНИЕ

Оно возникает только при длительном воздействии низких температур окружающего воздуха, при соприкосновении тела с холодным металлом на морозе, жидким или сжатым воздухом или сухой углекислотой. Но не обязательно отморожение может наступить только на морозе. Известны случаи, когда отморожение наступало при температуре воздуха и выше 0°С при повышенной [влажности](#) и сильном ветре, особенно если на человеке мокрая одежда и обувь. Предрасполагают к отморожению также общее ослабление организма вследствие перенапряжения, утомления, голода и алкогольного опьянения.

Чаще всего подвергаются отморожению пальцы ног и рук, ушные раковины, нос и щеки. Необходимо как можно быстрее восстановить кровообращение отмороженных частей тела путем их растирания и постепенного согревания. Пострадавшего желательно занести в теплое помещение с [комнатной](#) температурой и продолжать растирание отмороженной части тела. Если побелели щеки, нос, уши, достаточно растереть их чистой рукой до покраснения и появления покалывания и жжения. Лучше всего растирать отмороженную часть спиртом, [водкой](#), одеколоном или любой шерстяной тканью, фланелью, мягкой перчаткой. Снегом растирать нельзя, так как снег не согревает, а еще больше охлаждает отмороженные участки и повреждает кожу.

Обувь с ног следует снимать крайне осторожно, чтобы не повредить отмороженные пальцы. Если без усилий это сделать не удастся, то обувь распарывается ножом по шву голенища. Одновременно с растиранием пострадавшему надо дать горячий чай, [кофе](#). После порозовения отмороженной конечности ее надо вытереть досуха, протереть спиртом или водкой, наложить чистую сухую повязку и [утеплить](#) конечность ватой или тканью. Если кровообращение плохо восстанавливается, кожа остается синюшной, следует предположить глубокое отморожение и немедленно пострадавшего отправить в больницу.

ШОК И ОБМОРОК

При обширных повреждениях - ранениях, переломах, ожогах - у пострадавшего может наступить шок, т. е. резкий упадок сил и угнетение всех жизненных функций организма. Шок возникает от перенапряжения нервной системы в связи с сильными болевыми

раздражениями, кровопотерей и по другим причинам. Шок сопровождается резким упадком сердечной деятельности, в результате чего пульс слабеет, а иногда и вовсе не прослушивается. Лицо становится серым, с заострившимися чертами, покрывается холодным потом. Пораженный безразличен к окружающему, хотя сознание его и сохраняется. Он не реагирует на внешние раздражения, даже на прикосновение к ране и движение поврежденной конечности.

Пораженным, находящимся в шоковом состоянии, необходима немедленная помощь. Прежде всего нужно устранить боль. Если есть возможность, следует ввести болеутоляющие средства (промедол, морфин, пантопон) и применить сердечные - камфару, кофеин. Пораженного нужно согреть, укрыть [одеялом](#), обложить грелками, дать крепкий чай, вино, в холодное время года внести в теплое помещение.

Если у пораженного, находящегося в состоянии шока, не повреждены органы брюшной полости, рекомендуется давать пить воду, растворив в 1 л одну чайную ложку питьевой соды и 1/2 чайной ложки пищевой соли.

Обморок - внезапная кратковременная потеря сознания. Причиной обморока бывают большие потери крови, нервное потрясение (испуг, страх), переутомление. Обморок характеризуется побледнением кожных покровов, губ, похолоданием конечностей. Сердечная деятельность ослабляется, пульс едва прощупывается. Обморочное состояние иногда бывает очень кратковременным, продолжаясь всего несколько секунд. В других случаях обморок не проходит через 5-10 мин. и более. Продолжительное обморочное состояние опасно для жизни.

Для оказания помощи пораженному его нужно вынести на открытое место, куда свободно поступает свежий воздух, придать горизонтальное положение, а ноги приподнять выше головы, чтобы вызвать прилив крови к голове. Для облегчения дыхания пораженного освобождают от стесняющей одежды: расстегивают или надрезают воротник, лифчик, снимают пояс и прочее.

Чтобы вынести пораженного из обморочного состояния, необходимо обрызгать его лицо холодной водой или дать понюхать нашатырный спирт, медленно поднося к носу смоченный в спирту кусок ваты или кончик носового платка. Нашатырным спиртом натирают также виски.

СОЛНЕЧНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ УДАРЫ

Перегревание головы на солнце может привести к солнечному удару. Первые признаки солнечного удара - покраснение лица и сильные головные боли. Затем появляются тошнота, головокружение, потемнение в глазах и, наконец, рвота. Человек впадает в бессознательное состояние, у него появляется одышка, ослабевает сердечная деятельность.

Тепловой удар - [болезненное](#) состояние, возникшее вследствие перегрева всего тела. Причинами такого перегревания могут быть высокая внешняя температура, плотная одежда, задерживающая испарения кожи, и усиленная физическая работа. Тепловые удары случаются не только в жаркую погоду. Они бывают в горячих цехах, в банях, при работе в защитных [комбинезонах](#) и слишком душных помещениях. При перегревании тела у человека появляются вялость, усталость, головокружение, головная боль, сонливость. Лицо краснеет, дыхание затруднено, температура тела повышается до 40°C. Если не будут устранены причины перегревания, наступает тепловой удар. Человек теряет сознание, падает, бледнеет, кожа становится холодной и покрывается потом. В таком состоянии пораженный может погибнуть.

Как при солнечном, так и при тепловом ударе пораженного нужно уложить в тени на свежем воздухе и провести те же мероприятия, что и при обмороке. Если пораженный не дышит, необходимо делать искусственное дыхание.

ПОРАЖЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

При соприкосновении с неизолированными [электрическими проводами](#) человек может быть поражен электрическим током. При этом у него может наступить кратковременная или длительная потеря сознания, сопровождающаяся остановкой дыхания и расстройством сердечной деятельности. Появляются ожоги у мест входа и выхода тока. В некоторых случаях поражения током вызывает мгновенную смерть.

Для оказания помощи пораженному, прежде всего надо прекратить дальнейшее воздействие на него тока, выключив рубильник, отбросив сухой палкой провод или оттащив самого пораженного. При этом нельзя касаться ни провода, ни пораженного голыми руками. Если нет резиновых перчаток, оказывающий помощь должен обмотать свои руки какой-либо частью одежды, сухой тряпкой, если можно желательнее надеть резиновую обувь или встать на сухую доску. Оттаскивая пораженного, нужно брать его не за тело, а за одежду.

Если пораженный находится в бессознательном состоянии, но дышит самостоятельно, делают то же, что и при обмороке. На места, где от соприкосновения с током образовались ожоги, накладывают стерильную повязку. Если пораженный не дышит, немедленно проводят искусственное дыхание. **5. Правила оказания помощи утопающему.**

После извлечения утопающего из воды нужно положить его животом вниз к себе на колено (рис.2) или на сложенную валиком одежду, бревно и несколько раз нажать руками ему на спину, чтобы удалить воду из дыхательных путей. Затем пальцем, обернутым в платок, следует разжать пострадавшему губы, раскрыть рот, очистить нос и глотку от пены, грязи и тины. После этого уложить его на спину, максимально запрокинуть голову, вытянуть язык и следить, чтобы он не запал. После этого следует немедленно приступить к проведению искусственного дыхания.

Лабораторная работа 5. Оценка уровня здоровья методом анкетирования

Количественная оценка уровня здоровья (психического и соматического), опирающаяся на экспресс-анкетирование, позволяет выявлять людей группы риска, осуществлять мониторинг уровня здоровья, дает основание для направления человека к специалистам для углубленной диагностики.

Самооценка особенностей своего поведения, переживаний, сопровождающих внутренние процессы в организме, может дать очень важную информацию для дальнейшей более глубокой работы с человеком. Нарушения внешних форм поведения связаны с особыми целостными понятиями - [синдромами](#), объединяющими набор [симптомов](#) - признаков нарушений в психической или телесной (соматической) сфере человека. Выраженность одного или нескольких синдромов, с одной стороны, отражает существенные проблемы с социальной адаптацией, с другой стороны, свидетельствует о наличии проблем с уровнем здоровья обследуемого.



Рис. 2. Удаление воды из дыхательных путей утопающего

Достоинствами анкетного метода оценки здоровья являются его быстродействие и возможность оценки значительных по численности контингентов. Информативность данного метода, по мнению разработчиков, составляет 50 – 80 %.

Анкета, заполняемая обследуемым, построена по нозологическому и функционально-системному принципам и включает в себя вопросы, позволяющие выделить двенадцать синдромов: 1) астенический; 2) невротический; 3) истероподобный; 4) психастенический; 5) патохарактерологический; 6) цереброастенический; 7) ЛОР; 8) желудочно-кишечного тракта (ЖКТ); 9) сердечно-сосудистый; 10) анемический; 11) аллергический; 12) вегето-сосудистой дистонии. Первый блок вопросов.

1. Астенический синдром - поведение, характеризующееся повышенной утомляемостью, истощаемостью, ослаблением или утратой способности к продолжительному физическому или умственному напряжению, раздражительностью, частой сменой настроения, слезливостью, капризностью, вегетативными расстройствами. По преобладанию явлений потери самообладания, несдержанности, раздражительности или, наоборот, быстрой истощаемости, раздражительной слабости выделяют гиперстенический или гипостенический астенический синдромы.

2. Невротический синдром - поведение, характеризующееся субъективными переживаниями (чувство тревоги, собственной неполноценности, страх высоты, замкнутых пространств, навязчивые мысли, воспоминания и т.д.), соматовегетативными расстройствами (нарушенный сон, плохой аппетит, рвота, диарея, учащенное сердцебиение и т.д.).

3. Истероподобный синдром - для поведения человека характерны беспредельный эгоцентризм, ненасытная жажда постоянного внимания к своей особе, восхищения, удивления, почитания, сочувствия. Лживость и фантазирование целиком направлены на приукрашивание своей персоны. Кажущаяся эмоциональность в действительности оборачивается отсутствием глубоких искренних чувств при большой экспрессии эмоций, театральности, склонности к рисовке и позерству.

4. Психастенический синдром - для поведения человека характерны: нерешительность и склонность к пространственным рассуждениям, тревожная мнительность и любовь к самоанализу и, наконец, легкость формирования навязчивых страхов, опасений, действий, ритуалов, мыслей, представлений.

5. Патохарактерологический синдром - особенности поведения, связанные с "плохим характером", реакциями протеста, асоциальным поведением, обусловленными психотравматической ситуацией в детском возрасте и (или) неправильным воспитанием.

6. Цереброастенический синдром - поведение, с представленными симптомами мозгового (церебрального) происхождения (головокружение, психосенсорные расстройства и т.д.), связывающих с отставанием развития центральной нервной системы.

7-11. Еще пять блоков вопросов относятся к симптомокомплексам, отражающим состояние таких функциональных систем, как система "ухо-горло-нос" (ЛОР), желудочнокишечная (ЖКТ), сердечно-сосудистая, кроветворения (анемический синдром), иммунная (аллергический синдром).

12. Последний блок - вегето-сосудистая дистония, для которого характерен комплекс симптомов, отражающих состояние вегетативной нервной системы. Этот синдром объединяет признаки нарушения регуляции сосудистого русла организма (водного баланса, терморегуляции, потоотделения и т.д.), и, как правило, формируется под воздействием травматических психических факторов.

Каждый блок вопросов включает десять наиболее характерных симптомов, которые оцениваются по двум параметрам: по частоте встречаемости (редко - 1 балл, часто - 2 балла, постоянно - 3 балла) и по силе выраженности (слабо - 1 балл, умеренно - 2 балла, сильно - 3 балла).

Оборудование: анкета, инструкция по заполнению анкеты и проведения анализа результатов.

Ход работы:

Ознакомить обследуемого с инструкцией по заполнению анкеты.

"В предлагаемой Вашему вниманию анкете содержится перечень признаков по различным функциональным системам. Если какие-либо из этих признаков, по Вашему мнению, имеют отношение к Вам, Вашему поведению или самочувствию, оцените в баллах, как часто и как сильно эти признаки у Вас выражены, если признака нет - поставьте в графах "Частота проявления" и "Сила" - 0 (ноль)."

Частота проявления признаков

- 0 баллов — отсутствие
- 1 балл — редко
- 2 балла — часто
- 3 балла — постоянно

Сила (выраженность) признаков

- 0 баллов — отсутствие
- 1 балл — слабая
- 2 балла — средняя
- 3 балла — сильная

Провести анкетирование.

ПРИЗНАК	Частота проявления	Сила (выраженность)
<i>Замечаетели Вы:</i>		
1.1. Головную боль		
1.2. Пассивность в общении (необщительность)		
1.3. Невнимательность (отвлекаемость)		
1.4. Сонливость в течение дня		
1.5. Медлительность, вялость		
1.6. Снижение настроения		
1.7. Быструю утомляемость		
1.8. Снижение работоспособности		
1.9. Ослабление памяти		
1.10. Затрудненное понимание		
2.1. Раздражительность		
2.2. Слабый аппетит		
2.3. Беспокойный сон		
2.4. Тревожность		
2.5. Высокую подвижность		
2.6. Сердцебиение, повышенную потливость		
2.7. Немотивированные страхи		
2.8. Тики, дрожание пальцев, верхних век		

2.9. Нарушение речи при волнении		
2.10. Обмороки		
3.1. Склонность к фантазированию		
3.2. Внушаемость (доверчивость)		
3.3. Капризность		
3.4. Кокетливость		
3.5. Демонстративное (показное) поведение		
3.6. Обидчивость		
3.7. Желание командовать, понукать		
3.8. Эгоизм		
3.9. Эмоциональную несдержанность		
3.10. При волнении ощущение «кома» в горле		
4.1. Нерешительность		
4.2. Неуверенность в себе		
4.3. Робость, застенчивость		
4.4. Мнительность		
4.5. Педантичность, скрупулезность, обязательность		
4.6. Брезгливость		
4.7. Постоянное опасение за свое здоровье		
4.8. Веру в приметы		
4.9. Навязчивые мысли, движения и т.д.		
4.10. Постоянные сомнения во всем		
5.1. Нелюдимость		
5.2. Высокомерие, надменность		
5.3. Неуживчивость		
5.4. Упрямство		
5.5. Одержимость идеями, влечениями		
5.6. Импульсивность (эмоциональная взрывчатость)		
5.7. Тиранство по отношению к близким		
5.8. Злобность		
5.9. Мстительность		
5.10. Жестокость		
6.1. Были ли у вас травмы головы (ушибы, сотрясения)		
6.2. Распирающую боль в голове. Головокружения		
6.3. Быструю физическую и психическую истощаемость		
6.4. Вспыльчивость		
6.5. Конфликтность		

6.6. Непереносимость жары, духоты		
6.7. Нарушения координации движений (неточность, неустойчивость, пошатывание)		

6.8. Помрачения сознания		
6.9. Судорожные явления		
6.10. Агрессивность		
7.1. Подверженность простудным заболеваниям или ангинам		

7.2. Боли в горле		
7.3. Першение в горле по утрам		
7.4. Затрудненное носовое дыхание		
7.5. Постоянный или длительный насморк		
7.6. Боль в области лба, скуловой части лица		
7.7. Снижение слуха		
7.8. Боль в ухе		
7.9. Гноетечение из уха		
7.10. Охриплость		
8.1. Боли в животе, не связанные с приемом пищи		
8.2. Боли в животе после еды		
8.3. Боли в животе до еды		
8.4. Снижение аппетита		
8.5. Тошноту		
8.6. Отрыжку		
8.7. Изжогу		
8.8. Рвоту		
8.9. Запоры		
8.10. Поносы		
9.1. Учащенный или неровный пульс, сердцебиение		
9.2. Слабость		
9.3. Сниженную работоспособность		
9.4. Тяжесть в голове		
9.5. Одышку		
9.6. Обморочные явления		
9.7. Потемнение в глазах, головокружения		
9.8. Синюшность кожи, губ		
9.9. Отечность стоп (припухлость)		
9.10. Боль в сердце		
10.1. Бледность кожи, особенно ушей		
10.2. Бледность слизистых оболочек		

10.3. Утомляемость		
10.4. Слабость		
10.5. Сонливость		
10.6. «Перебои» сердца		
10.7. «Дурноту», обмороки		
10.8. Кровоточивость (кровотечение носом)		
10.9. Ухудшение аппетита		
10.10. Отставание в весе		
11.1. Сыпь на коже		
11.2. Изменение цвета кожи		
11.3. Зуд		
11.4. Одышку		
11.5. Насморк, слезотечение		
11.6. Эмоциональную неуравновешенность		
11.7. Частые простудные состояния		
11.8. Тяжесть в голове		
11.9. «Схватки» в животе, поносы		
11.10. Нарушения сна		
12.1. Неустойчивость настроения		
12.2. Повышенную эмоциональную возбудимость		
12.3. Неприятные ощущения в области сердца		
12.4. Желудочно-кишечные и мочеполовые нарушения		
12.5. Общий дискомфорт: слабость, утомляемость, расстройства сна		
12.6. Потливость, особенно ладоней рук при волнении		
12.7. Зябкость		
12.8. Покраснение или побледнение лица и шеи при волнении		
12.9. Головокружение		
12.10. Моменты «помрачения» сознания, обмороки		

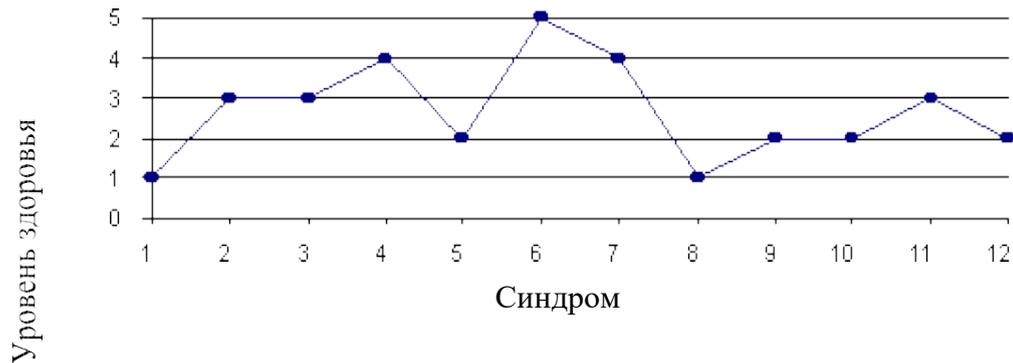
При анализе результатов количественной оценки частоты проявлений и силы выраженности симптомов в каждом блоке выводится интегральный коэффициент (сумма баллов по частоте и силе), или показатель болезненности, который и является основным показателем степени неблагополучия в том или ином блоке симптомокомплексов, а, следовательно, и уровня здоровья.

Исходя из результатов вычисления интегрального показателя, определить уровень здоровья по каждому синдрому.

Сумма баллов Уровень здоровья (резервов)
От 0 до 12 Высокий - 1

От 13 до 24	Выше среднего - 2
От 25 до 36	Средний - 3
От 37 до 48	Ниже среднего - 4
От 49 до 60	Низкий - 5

Построить график профиля здоровья. По оси ординат расположить уровни здоровья (1 - 5), по оси абсцисс указать симптомокомплексы (синдромы) (см. рисунок).



Профиль здоровья: синдром:

- 1 – астенический ;
- 2 – невротический ;
- 3 – истероподобный ;
- 4 – психастенический ;
- 5 – патахарактерологический ;
- 6 – церебро астенический ;
- 7 – ЛОР ;
- 8 – ЖКТ ;
- 9 – сердечно-сосудистый;
- 10 – анемический;
- 11 – аллергический;
- 12 – вегето-сосудистой дистонии

Сформулировать вывод. Определить средний уровень здоровья по всем синдромам (среднеарифметическое от всех синдромов). Указать синдром (синдромы) с максимально неблагоприятным уровнем здоровья.

Лабораторная работа № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЯХ

Цель работы:

1. Исследование метеорологических условий на рабочих местах в производственных помещениях.
2. Изучение принципов нормирования и методов контроля параметров воздушной среды.

Метеорологические условия (микроклимат) производственных помещений - это климат внутренней среды помещений, который определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха.

Воздушная среда производственных помещений оказывает существенное влияние на самочувствие и здоровье человека.

ГОСТ 12.1.005-88. «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» (см. планшет) устанавливает оптимальные и допустимые значения температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений с учетом времени года (холодный и переходный периоды с температурой наружного воздуха ниже +10°C и тёплый - с температурой +10°C и выше), категории работы (легкая, средней тяжести и тяжелая), характеристики помещения по теплоизбыткам (помещения с незначительными и со значительными 20 ккал/м³ч и более избытками явного тепла).

В условиях производства человек находится под комплексным воздействием температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Температура, относительная влажность и скорость движения воздуха существенно влияют на самочувствие человека. При температуре 20-23°C и скорости движения воздуха 0.2 м/с оптимальной считается относительная влажность 40-60%. Влажность более 75% вызывает неприятные теплоощущения и при высокой температуре окружающего воздуха (более +28°C в тёплый период) способствует перегреванию человека.

Воздействие метеорологических условий на человека определяется процессом теплообмена между организмом человека и окружающей средой. В условиях производства человек должен иметь нормальный тепловой обмен с окружающей средой, то есть количество тепла, вырабатываемое организмом в единицу времени, должно быть равно количеству тепла, отдаваемого с поверхности тела человека в окружающую среду.

Человеческий организм обладает способностью терморегуляции, то есть способностью поглощать или отдавать определенное количество тепла, сохраняя при этом температуру тела почти постоянной (36.5-37°C).

В случае недостаточной или избыточной теплоотдачи (конвекцией, излучением и испарением влаги) с поверхности тела человека в окружающую среду нарушается тепловое равновесие (баланс) и наступает перегрев или переохлаждение организма, что приводит к нарушению нормального самочувствия человека.

Комплексное воздействие на организм человека оптимальных (или допустимых) метеорологических параметров создает тепловое равновесие между телом человека и окружающей средой, обеспечивает нормальный режим терморегуляции, что исключает возможность перегрева или переохлаждения организма человека и не может отрицательно влиять на состояние здоровья человека и производительность труда.

Сочетание параметров микроклимата (температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха) должно быть таким, чтобы тепловое равновесие соответствовало зоне хорошего самочувствия человека, то есть зоне «комфорта».

Для оценки комфортности метеорологических условий вводятся условные единицы измерений, так называемые эквивалентная и эквивалентно-эффективная температуры (ЭТ и ЭЭТ). Эквивалентно-эффективная температура является приведенным показателем всех метеорологических параметров.

Номограмма эквивалентно-эффективных температур (рис.1) представляет собой результаты большого количества наблюдений над нормально одетыми людьми, не производящих физической работы, то есть находящихся в состоянии покоя.

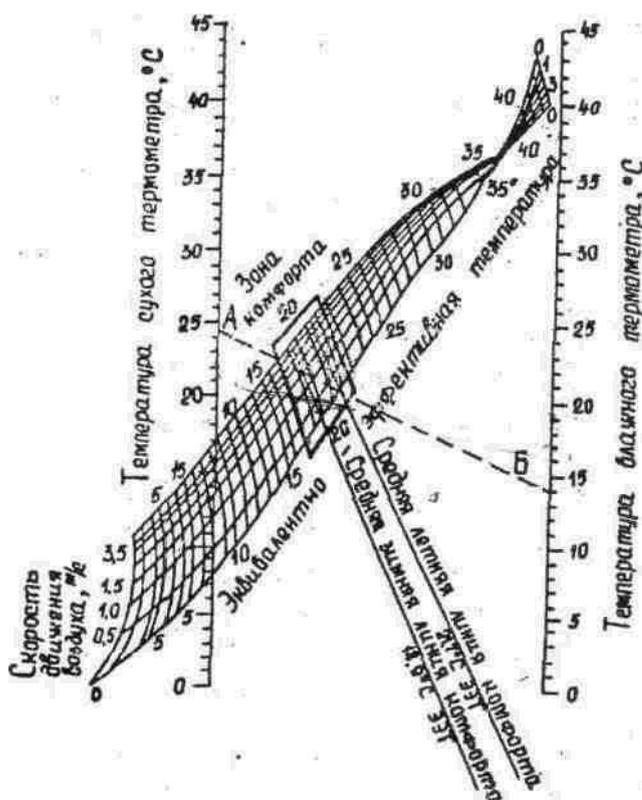


Рис. 1. Номограмма эквивалентно-эффективных температур

Эквивалентно-эффективной температурой ($t_{\text{экв}}$) называется — температура неподвижного воздуха при 100% относительной влажности, которая создает такие же тепловые ощущения, какие способна создавать любая другая комбинация метеорологических параметров. Порядок определения $t_{\text{экв}}$ по номограмме следующий: точка А, соответствующая температуре воздуха, измеренной по «сухому» термометру, откладывается по левой шкале номограммы и соединяется с точкой Б на правой шкале, соответствующей температуре «влажного» термометра. Точка пересечения прямой, соединяющей значения температур по «сухому» и «влажному» термометрам с кривой скорости движения воздуха равной 0 м/с дает эффективную температуру, а с любой другой кривой скорости движения воздуха - эквивалентно-эффективную температуру. На номограмме квадратом выделена зона комфорта и приведены средние летняя и зимняя линии комфорта. Если найденное значение $t_{\text{экв}}$ будет находится в пределах «зоны комфорта», то это значит, что весь комплекс метеорологических факторов обеспечивает нормальный тепловой обмен между человеком и окружающей средой. Если $t_{\text{экв}}$ находится за пределами «зоны комфорта», то по номограмме по двум известным величинам всегда

можно найти третий оптимальный параметр, который в сочетании с двумя другими обеспечивает нормальный тепловой обмен, то есть обеспечивает условия «комфорта».

Описание контрольно-измерительных приборов

Для исследования метеорологических условий в производственных помещениях применяются следующие контрольно-измерительные приборы: 1. Обычные (ртутные, спиртовые) и электрические термометры для измерения температуры окружающего воздуха.

2. Психрометр аспирационный (психрометр Асмана) для измерения относительной влажности.

3. Анемометры (ручной крыльчатый типа АСО-3 и ручной чашечный типа МС-13) для измерения малых и больших скоростей движения воздуха в рабочей зоне и воздуховодах.

4. Кататермометр и термоанемометр для измерения малых скоростей движения воздуха в рабочей зоне.

5. Самопишущие приборы - термограф, гигрограф и барограф для непрерывной регистрации изменений температуры, относительной влажности и барометрического давления воздуха.

1. Барометр-анероид для исследования атмосферного давления.

Аспирационный психрометр Асмана типа МВ-4М (рис.2) состоит из двух спиртовых термометров со шкалой от -30° до $+50^{\circ}\text{C}$. Шарик одного термометра обернут тонкой тканью (марлей, батистом). Оба термометра заключены в металлические никелированные трубкиоправы, а шарики термометров защищены от действия лучистого тепла специальными никелированными гильзами. В верхней части корпуса помещен вентилятор с электрическим или механическим приводом, который через трубки протягивает воздух с постоянной скоростью около 4 м/с, омывая термометры. При пользовании психрометром подсчет относительной влажности ведется по психрометрической таблице (см. планшет).

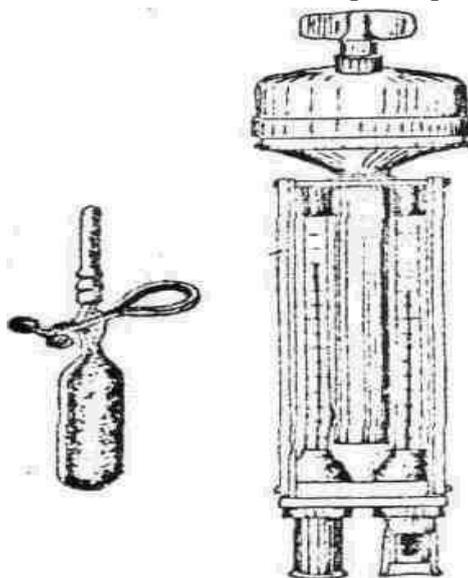


Рис. 2. Аспирационный психрометр Асмана

Диапазон измерений прибора МВ-4М от 10 до 100% при температуре воздуха от -10 до $+30^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерения от ± 1.5 до $\pm 70\%$.

Крыльчатый анемометр типа АСО-3 (рис.3) предназначен для измерения малых скоростей движения воздуха в пределах от 0.3 до 5 м/с (или от 1 до 10 м/с) при температуре окружающего воздуха от $+10^{\circ}$ до $+50^{\circ}\text{C}$. Крыльчатый анемометр состоит из небольшого

лопастного колеса с алюминиевыми пластинками, укрепленными по некоторым углом к плоскости вращения колеса, и счетного механизма.

Чашечный анемометр типа МС-13 (рис.4) предназначен для измерения больших (от 1 до 30 м/с) скоростей движения воздуха в вентиляционной сети, в приемных сечениях местных отсосов, в проемах дверей и фрамуг. Чашечный анемометр состоит из четырехчашечной метеорологической вертушки и счетного механизма. Циферблат счетного механизма имеет три шкалы: тысяч, сотен и единиц. Включается и выключается анемометр рычажком (арретиром). Принцип действия прибора основан на преобразовании вращения вертушки прибора в перемещение стрелок счетного механизма. Погрешность измерения прибора $(0.1+0.06V)$ м/с, где V - средняя скорость воздушного потока.

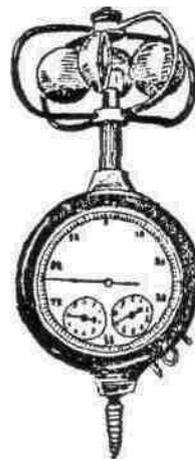
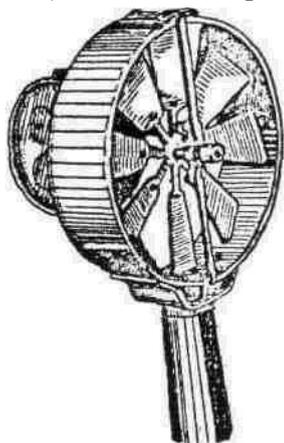
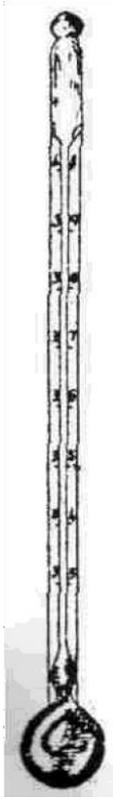


Рис. 3. Анемометр крыльчатый **Рис. 4.** Анемометр чашечный типа АСО-3
типа МС-13

Кататермометр (рис.5) представляет собой прибор, измеряющий величину собственного охлаждения от совместного действия температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха при температуре самого прибора 36.5°C , то есть при нормальной температуре человеческого тела. Прибор выполнен в виде спиртового термометра - стеклянной запаянной трубки с капилляром в верхней и резервуаром в л. нижней части. Нижний резервуар в виде шара (или цилиндра) заполнен подкрашенным спиртом, а на самой стеклянной трубке нанесены деления от $+33$ до $+40^{\circ}\text{C}$ и на обратной стороне кататермометра указан фактор прибора F , мкал/см².

Принцип действия прибора основан на том, что тело, нагретое выше температуры окружающей среды, остывая до определенной температуры (до $+33^{\circ}\text{C}$) отдает тепло в окружающую среду путем теплопроводности, конвекции и излучения. Количество тепла, теряемое прибором при его охлаждении с $+38^{\circ}\text{C}$ до $+35^{\circ}\text{C}$ постоянно, а время охлаждения различно и зависит от температуры, влажности и скорости движения окружающего воздуха.



Полупроводниковые термоанемометры предназначены для измерения температуры и скорости движения воздуха. Они позволяют измерять температуру воздуха от 0 до +60°C и скорость воздушного потока от 0.1 до 5 м/с. Принцип действия прибора основан на свойстве терморезистора изменять сопротивление в зависимости от температуры среды. Прибор нормально работает при температуре окружающей среды до +35°C и относительной влажности ($\varphi=80\%$). Погрешность измерения по шкале температур не превышает 2%, по шкале скоростей $\pm 10\%$ (или от ± 0.01 до ± 0.5 м/с).

Самопишущие приборы: термограф метеорологический (типа М16), гигрограф метеорологический (типа М-21, М-32), барограф (типа М-22) предназначены для непрерывной регистрации изменений температуры, относительной влажности и барометрического давления. Выпускаются приборы двух типов: суточные (С) и недельные (Н). Принцип действия термографа основан на свойстве биметаллической изогнутой пластинки изменять геометрические размеры под действием температуры. Гигрограф (типа М-21) основан на свойстве обезжиренного человеческого волоса изменять свою длину с изменением

Рис. 5. Кататермометр шаровой относительной влажности воздуха, гигрограф (типа М-32) - на свойстве гигроскопической органической пленки изменять свои размеры при изменении относительной влажности воздуха. Барограф (М-22) представляет собой набор анероидных коробок, связанных системой тяг и рычагов с записывающим устройством.

Описание лабораторной установки

Лабораторная установка (рис.6) представляет собой изолированный объем, имитирующий рабочую зону производственного помещения, и комплект метеорологических приборов для исследования микроклимата.

Лабораторная установка состоит из вентилятора общего назначения, увлажнителя, нагревателя и метеорологических приборов: чашечного анемометра типа МС-13, кататермометра и аспирационного психрометра Асмана.

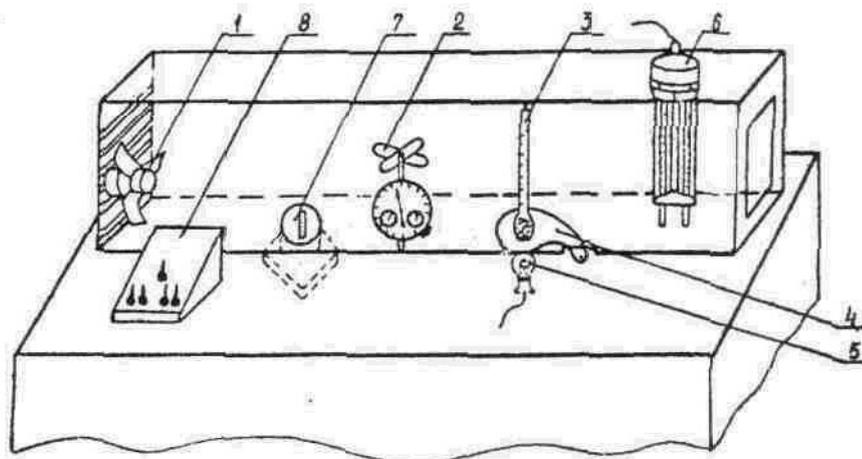


Рис. 6. Схема лабораторной установки:

- 1 - вентилятор общего назначения; 2 - чашечный анемо-метр типа МС-13; 3 - кататермометр шаровой; 4 - защит-ный экран; 5 - лампа накаливания подогрев кататер-мометра; 6 - аспирационный психрометр Асмана; 7 - увлажнитель воздуха «Комфорт»; 8 - пульт управления

Скорость движения воздуха в изолированном объеме в «рабочей зоне» создается вентилятором общего назначения и регулируется переключением режима его работы в

положения: 1-я и 2-я скорости. Электроувлажнитель воздуха «Комфорт» и лампа накаливания установлены в нижней закрытой части стола (лабораторной установки) и предназначены: первый - для увлажнения воздуха при измерении психрометром относительной влажности; второй - для подогрева нижнего резервуара кататермометра при измерении охлаждающего действия воздушной среды и скорости движения воздуха в рабочей зоне.

Порядок выполнения работы

Изучить устройство и принцип действия контрольно-измерительных приборов. Произвести одновременно измерения температуры и относительной влажности воздуха психрометром и скорости движения, воздуха в замкнутом пространстве лабораторной установки - кататермометром и чашечным анемометром.

Условие измерений - вентилятор общего назначения и увлажнитель «Комфорт» не включены, и воздух внутри лабораторной установки в «рабочей зоне» практически неподвижен.

1. Измерить температуру воздуха в рабочей зоне лабораторной установки по «сухому» термометру психрометра. Данные измерений занести в табл.1 приложения (номер опыта 1). Провести сравнительный анализ измеренной и допустимой (см. планшет) температуры воздуха и сделать выводы.

2. Вынуть психрометр из зоны измерения (из гнезда лабораторной установки) и смочить дистиллированной водой термометр, шарик которого обернут батистом. Смачивание термометра производить, подводя к его шарикку снизу наполненную водой пипетку. После смачивания установить прибор в зону измерения и включить тумблером вентилятор психометрии. Через 4 мин. при включенном вентиляторе психрометра снять показания температур «сухого» и «влажного» термометров. По показаниям «влажного» термометра и разности показаний «сухого» и «влажного» термометров по психрометрической таблице (табл.4 приложения) определить относительную влажность воздуха, %. Данные измерений занести в табл.1 (номер опыта 1). Провести сравнительный анализ измеренной и допустимой (см. планшет) относительной влажности воздуха и сделать выводы.

3. Включить лампу накаливания для подогрева кататермометра. По кататермометру определить величину охлаждающего действия и скорость движения воздуха в «рабочей зоне». Для этого через 4-5 мин., когда ¼ верхнего резервуара заполнится подкрашенным спиртом, необходимо выключить электролампу - подогрев кататермометра, закрыть излучатель - электролампу экраном, включить секундомер и фиксировать время спада спиртового столбика с температуры $T_1=+38^\circ\text{C}$ до температуры $T_2=+35^\circ\text{C}$. Затем необходимо определить разность температур

$$\Delta T = (T_1 + T_2) / 2 - T_{p.з}$$

(где $T_1=+38^\circ\text{C}$; $T_2=+35^\circ\text{C}$; $T_{p.з}$ - температура рабочей зоны, измеренная по «сухому» термометру аспирационного психрометра Асмана).

Необходимо определить величину охлаждающего действия воздуха H (степень комфорта) как отношение фактора прибора F к времени охлаждения прибора t , то есть $H=F/t$.

Определив отношение $H/\Delta T$, по табличным данным (см. планшет) или по эмпирическим формулам найти скорость движения воздуха (V , м/с) в рабочей зоне,

$$\text{если } \frac{H}{\Delta T} \leq 0.6, \quad \frac{H}{\Delta T} \leq 0.2, \quad \text{то } V \leq 0.4 \text{ м/с}$$

$$\text{если } \frac{H}{T} \leq 0.6, \quad \frac{H}{T} \leq 0.13, \quad \text{то } V \leq 0.4$$

Данные измерений занести в табл.2

Провести сравнительный анализ

допустимой (см. планшет) скорости движения воздуха в рабочей зоне и сделать выводы.

Условие измерений - включить вентилятор общего назначения на 2-ю скорость вращения. 4. Измерить температуру воздуха по «сухому» термометру аспирационного психрометра, относительную влажность - психрометром и скорость движения воздуха кататермометром. Методика измерений температуры. и относительной влажности приводится в пунктах 1 и 2. Данные измерений занести в табл.1, 2 (номер опыта 2). Провести сравнительный анализ измеренных и допустимых значений и сделать выводы.

5. Измерить чашечным анемометром типа МС-13 скорость движения воздуха в замкнутом пространстве лабораторной установки, имитирующем сечение воздуховода вентиляционной сети. Анемометр установлен перпендикулярно к направлению движения воздушного потока. До включения анемометра необходимо снять начальные показания счетчика по трем шкалам (тысяч, сотен и единиц). Включить арретиром чашечный анемометр и одновременно секундомер. Через 60 секунд анемометр и секундомер одновременно выключить и снять конечные показания счетчика. Каждое измерение (отсчет) производить дважды, при этом разность показаний между двумя отсчетами - должна составлять не более 2-3%. По разности конечного и начального отсчетов определить число делений в 1 секунду и тарировочному графику (рис.7) определить скорость движения воздуха (V, м/с). В конце измерений выключить вентилятор. Данные измерений занести в табл.3 приложения.

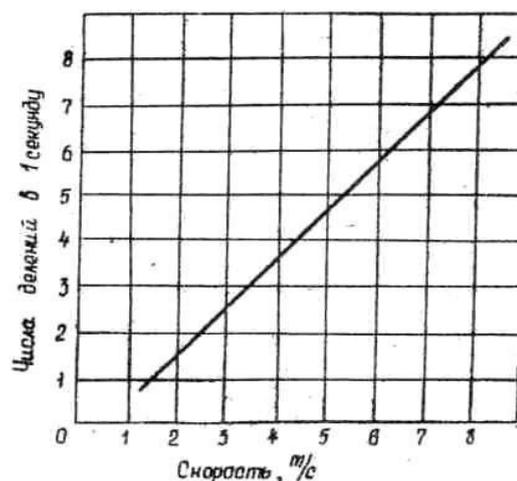


Рис. 7. График перевода показаний счетчика чашечного анемометра в показания скорости движения воздуха

Условие измерений - включить вентилятор на 1-ю скорость вращения и увлажнитель «Комфорт».

6. Повторить измерения трех параметров микроклимата: температуры, относительной влажности воздуха - аспирационным психрометром и скорости движения воздуха в «рабочей зоне» - кататермометром. Методика измерений температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха приводится выше в пунктах 1, 2, 3. Данные

измерений занести в табл.1 и 2 (номер опыта 3). Провести сравнительный анализ измеренных и допустимых (см. планшет) значений температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха и сделать выводы.

Провести оценку комфортности метеорологических условий (микроклимата):

1. По номограмме эквивалентно-эффективных температур.

По номограмме (см. рис. 1) .определить значения эквивалентно-эффективных температур $t_{\text{экв}}$, средние линии комфорта для летнего или зимнего периодов, зоны комфорта и сделать выводы о комфортности метеорологических условий. Измеренные метеорологические параметры - температура воздуха по «сухому» и «влажному» термометрам психрометра Асмана и скорость движения воздуха по кататермометру, приведенные соответственно в табл. 1 и 2, а также найденная по номограмме эквивалентно-эффективная температура $t_{\text{экв}}$ заносятся в табл.4 приложения и делается вывод о комфортности или дискомфорта условий.

2. По величине охлаждающего действия воздуха (степени комфорта). Степень комфорта (то есть величина охлаждающего действия среды) определяется кататермометром. Значения величин охлаждающего действия среды H берутся из табл. 2 приложения (по трем вариантам измерений), заносятся в табл. 5 приложения и делаются выводы, для» какой категории работ данные метеорологические факторы обеспечивают комфортные условия.

3. Определить комфортные или дискомфортные условия на рабочем месте путем сравнительного анализа измеренных метеорологических факторов с их допустимыми значениями по ГОСТ 12.1.005-76 (см. Планшет). Измеренные параметры микроклимата приводятся в табл.1 и 2. **Отчет по работе должен содержать:**

1. Схему лабораторной установки (рис. 6).

2. Табл. 1 и 2, в которых приводятся измеренные температура, относительная влажность и скорость движения воздуха в рабочей зоне. Выводы о соответствии измеренных и допустимых величин.

3. Табл. 3, в которой приводятся скорости движения воздуха, измеренные чашечным анемометром типа МС-13 в замкнутом пространстве, имитирующем сечение воздуховода вентиляционной сети.

4. Табл. 4. Выводы о комфортности исследуемых метеорологических условий по эквивалентно-эффективной температуре.

5. Табл. 5. Выводы о соответствии измеренных и допустимых величин охлаждающего действия воздушной среды, обеспечивающих условия комфорта для определенной категории работ (легкой, средней тяжести, тяжелой).

Правила техники безопасности при выполнении лабораторной работы

1. Приступать к выполнению экспериментальной части лабораторной работы только ознакомившись с настоящими правилами техники безопасности и методическими указаниями по лабораторному практикуму.

2. Провести внешний осмотр исправности изоляции электропроводов, питающихся от сети переменного тока напряжением 220 В. При обнаружении неисправности изоляции немедленно доложить преподавателю.

3. Включать контрольно-измерительные приборы в сеть, предварительно ознакомившись с их устройством и принципом действия.

4. По окончании работы отключить от сети контрольно-измерительные приборы, вентилятор и увлажнитель.

Контрольные вопросы

1. Что понимается под микроклиматом?
2. Какова степень воздействия метеорологических условий (микроклимата) на организм человека?
3. Дать понятие терморегуляции и способов отдачи тепла телом человека в воздушную среду.
4. Что называется эквивалентной (ЭТ) и эквивалентно-эффективной температурой (ЭЭТ)?
5. Пояснить порядок определения по номограмме эквивалентно-эффективной температуры (ЭЭТ).
6. Порядок определения по номограмме оптимальных параметров микроклимата, обеспечивающих условия «комфорта».
7. Каковы назначение, устройство, принцип действия, порядок снятия показаний, и диапазоны измерений, контрольно-измерительных приборов.
8. Постановка задачи исследования метеорологических условий и описание лабораторной установки.
9. Порядок выполнения лабораторной работы.
10. Методика исследования параметров микроклимата (температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха).
11. Нормирование допустимых и оптимальных параметров микроклимата.
12. Методы оценки комфортности микроклимата по номограмме ЭЭТ и путем сравнительного анализа измеренных и допустимых значений температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха (по ГОСТ 12.1.005-76) и по величине охлаждающего действия среды.

Приложение
Таблица 1

Исследование температуры и относительной влажности воздуха с помощью аспирационного психрометра Асмана

Номер опыта	Показания прибора		Температура воздуха t , °С	Допустимое значение температуры $t_{\text{доп}}$, °С	Относительная влажность воздуха φ , %	Допустимое значение относительной влажности $\varphi_{\text{доп}}$, %
	«Сухого» термометра t , °С	«Влажного» термометра t , °С				
1						
2						
3						

Примечания: 1) категория выполняемой работы (легкая - 1; средней тяжести - 2,а, 2,б; тяжелая - 3) задается преподавателем; 2) допустимые температура воздуха $t_{\text{доп}}$, °С и относительная влажность $\varphi_{\text{доп}}$, % находятся (см. планшет) согласно ГОСТ 12.1.005-88 для данной категории работ.

Выводы:

Таблица 2

Исследование охлаждающего действия воздушной среды и скорости движения воздуха в рабочей зоне с помощью кататермометра

Номер опыта	1	2	3
Время спада спиртового столбика t , с			

Показания	Начало отсчета $T_1=38^{\circ}\text{C}$	38,0	38,0	38,0
	Конец отсчета $T_2=35^{\circ}\text{C}$	35,0	35,0	35,0
Средняя температура $(T_1+T_2)/2$				
Температура воздуха в рабочей зоне $T_{рз}$				
Разность $\bar{T}=(T_1+T_2)/2-T_{рз}$				
Фактор прибора F , мкал/см ²				
Величина охлаждения $H=F/t$				
Отношение H/\bar{T}				
Скорость движения воздуха V , м/с				
Допустимое значение скорости движения воздуха $V_{доп}$, м/с				

Примечание: $V_{доп}$, м/с находятся по ГОСТ 12.1.005-88 для заданной категории работы и периода года.

Выводы:

Таблица 3

Исследование скорости движения воздуха анемометром типа АСО-3 (или МС-13)

Тип прибора	Номер опыта	Показания счетчика		Разность показаний посчетчику	Продолжительность замера t , с	Скорость движения воздуха (по графику) V , м/с
		начальные	конечные			
	1					
	2					
	3					

Выводы:

Таблица 4

Оценка комфортности метеорологических условий по номограмме эквивалентноэффективных температур

Номер опыта	Измеренные метеорологические параметры			Эквивалентноэффективная температура $t_{экв}$
	Температура		Скорость движения воздуха V , м/с	
	по сухому термометру сихрометра t , °C	по влажному термометру психрометра t , °C		
1				
2				
3				

Выводы:

Таблица 5

Оценка категории работы по величине охлаждающего действия воздушной среды

Номер замера	Измеренное (расчетное) значение величины охлаждающего действия	Допустимые значения величины охлаждающего действия	Категория работы
1	воздушной среды Н	воздушной среды Н	
2			
3			

Примечание: допустимые значения величины Н равны от 4 до 6 для категории работы легкая - 1; от 6 до 8 - средней тяжести 2,а и 2,б; от 8 до 10 - тяжелая - 3.

Выводы:

Лабораторная работа № 7

Определение хронобиологического типа

С помощью предлагаемого теста определите хронобиологический тип. При выполнении задания испытуемым следует придерживаться следующей инструкции:

- Прежде чем ответить, добросовестно прочитать каждый вопрос.
- Отвечать на все вопросы в заданной последовательности.
- На каждый вопрос отвечать независимо от другого вопроса.
- Для всех вопросов даны на выбор ответы с оценочной шкалой, отмечайте только один ответ.

1. Когда Вы предпочитаете вставать, если имеете совершенно свободный от планов день и можете руководствоваться только личными чувствами?

(ответ – только одна цифра)

5.00	5.30	6.00	6.30	7.00	7.30	8.00	8.30	9.00	9.30	10.00	10.30	11.00	11.30
5			4			3			2		1		

2. Когда Вы предпочитаете ложиться спать, если совершенно свободны от планов на вечер и можете руководствоваться только личными чувствами?

(ответ – только одна цифра)

20.00	20.30	21.00	21.30	22.00	22.30	23.00	23.30	0.00	0.30	1.00	1.30	2.00	2.30
5			4			3			2		1		

3. Какова степень вашей зависимости от будильника, если утром Вы должны вставать в определенное время?

Совсем независим	4
Иногда зависим	3
В большой степени зависим	2
Полностью зависим	1

4. Как легко Вы встаете утром при обычных условиях?

Очень тяжело	1
Относительно легко	2
Сравнительно легко	3

Очень легко	4
-------------	---

5. Что Вы ощущаете утром первые полчаса?

Большая вялость	1
Небольшая вялость	2
Относительно деятелен	3
Очень деятелен	4

6. Какой у Вас аппетит утром в первые полчаса?

Совсем нет аппетита	1
Слабый аппетит	2
Сравнительно хороший аппетит	3
Очень хороший аппетит	4

7. Как вы себя чувствуете утром в первые полчаса?

Очень усталым	1
Усталость в небольшой степени	2
Относительно бодр	3
Очень бодр	4

8. Если у Вас на следующий день нет никаких обязанностей, когда вы ложитесь спать по сравнению с вашим обычным временем отхода ко сну?

В обычное время	4
Позднее обычного менее чем на 1 час	3
На 1 - 2 часа позднее обычного	2
Позднее обычного больше чем на 2 часа	1

9. Вы решили заниматься физкультурой. Ваш друг предложил заниматься дважды в неделю, по 1 часу утром, между 7 и 8 часами. Согласитесь ли Вы?

Да, конечно	4
Да, но неохотно	3
Нет, это будет относительно трудно	2
Нет, это будет очень трудно	1

10. В какое время вечером Вы так сильно устаете, что должны идти спать? (ответ – только одна цифра)

20.0	20.3	21.0	21.3	22.0	22.3	23.0	23.3	0.0	0.3	1.0	1.3	2.0	2.3
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5			4			3			2			1	

11. Вас собираются нагрузить 2-часовой работой в период наивысшего уровня вашей работоспособности. Какой из четырех данных сроков Вы выберете, если совершенно свободны от дневных планов и можете руководствоваться только личными чувствами?

8.00 - 10.00	6
11.00 - 13.00	4
15.00 - 17.00	2
19.00 - 21.00	0

12. Если Вы ложитесь спать в 23.00, то какова степень вашей усталости?

Очень усталый	5
Относительно усталый	3
Слегка усталый	2
Совсем не усталый	0

13. Какие-то обстоятельства заставили Вас лечь спать на несколько часов позднее обычного. На следующее утро нет необходимости вставать в обычное время. Какой из четырех указанных возможных вариантов будет соответствовать Вашему состоянию?

Я просыпаюсь в обычное для себя время и не хочу спать	4
Я просыпаюсь в обычное для себя время и продолжаю дремать	3
Я просыпаюсь в обычное для себя время и снова засыпаю	2
Я просыпаюсь позднее чем обычно	1

14. Вам предстоит какая-либо работа ночью, между 4 и 6 часами. На следующий день у Вас нет никаких обязанностей. Какую из следующих возможностей вы выберете?

Сплю сразу после ночной работы	1
Перед ночной работы дремлю, а после нею сплю	2
Перед ночной работой сплю, а после нею дремлю	3
Полностью высыпаюсь перед ночной работой	4

15. Вы должны в течение двух часов выполнять тяжелую физическую работу. Какие часы вы выберете, если в вас полностью свободный график дня и вы можете руководствоваться только личными чувствами?

8.00 - 10.00	4
11.00 - 13.00	3
15.00 - 17.00	2
19.00 - 21.00	1

16. У Вас возникло решение серьезно заниматься закаливанием организма. Друг предложил делать это дважды в неделю, по 1 часу, между 22 и 23 часами. Устраивает Вас это время?

Полностью устраивает. Буду в хорошей форме	1
--	---

Буду в относительно хорошей форме	2
Через некоторое время буду в плохой форме	3
Нет, это время меня не устраивает	4

17. Представьте, что Вы сами можете выбирать график своего рабочего времени. Какой 5-часовой непрерывный график работы Вы выберете, чтобы работа стала для вас интереснее и приносила большее удовлетворение? (обозначьте крестиками пять клеточек, при подсчете берите большее значение).

2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2						
4										0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3						
					5					4					3					2					1				

18. В какой час суток вы чувствуете себя «на подъеме»?

(ответ – только одна цифра)

2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2						
4										0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3						
					5					4					3					2					1				

19. Иногда говорят «утренний человек» и «вечерний человек». К какому типу вы себя относите?

Четко к утреннему типу – «жаворонок»	6
Скорее, к утреннему типу, чем к вечернему	4
Индифферентный тип – «голубь»	3
Скорее, к вечернему типу, чем к утреннему	2
Четко к вечернему типу – «сова»	0

Подсчитайте сумму баллов и, пользуясь схемой оценки, определите хронобиологический тип.

«Жаворонок» (четко выраженный утренний тип)	69 баллов
Слабо выраженный утренний тип	59 - 68 баллов
«Голубь» (индифферентный тип)	42 - 58 баллов
Слабо выраженный вечерний тип	31 - 41 баллов
«Сова» (сильно выраженный вечерний тип)	31 балл

2. Определение фазы физического, эмоционального и интеллектуального циклов

Под ритмами понимают повторение одного и того же события или состояния через строго определенные промежутки времени. Длительность цикла от начала до очередного повтора называется периодом. Ритмичность процессов живых организмов носит название биологических ритмов. Важнейшим ритмом для всего живого на Земле является суточный ритм, определяемый такими факторами, как вращение Земли, колебания температуры, влажности.

Ритмы биологической активности с периодом около суток носят название циркадных. Изучение закономерностей этих ритмов приобретает все возрастающее практическое значение в связи с круглосуточной работой предприятий, жизнью на севере, развитием космонавтики. Суточный ритм смены сна и бодрствования наложил свой отпечаток на все физиологические функции, в первую очередь, на обеспечивающие двигательную активность, а затем на более глубокие, вплоть до основного обмена веществ.

Определенное влияние на состояние физиологических функций организма человека оказывают периодические изменения положения Луны относительно Солнца и Земли, действие гравитационных сил, влияющее на интенсивность приливов и отливов, геофизические явления.

Большой интерес представляет теория биоритмов, согласно которой с момента рождения человека на него наступают ритмические, с околосесячным периодом, колебания функционального состояния. Так, считают, что **физиологический цикл завершается за 23 дня** и определяет широкий диапазон физических свойств организма, включая сопротивляемость болезням, силу, координацию, скорость, ощущение хорошего физического самочувствия. **Эмоциональный цикл, длящийся 28 дней**, управляет творчеством, восприимчивостью, психическим здоровьем, мышлением, восприятием мира и самого себя. **Интеллектуальный цикл имеет период в 33 дня**, он регулирует память, бдительность, восприимчивость к знаниям, логические и аналитические функции мышления.

Дни перехода от положительной фазы к отрицательной являются критическими, что проявляется в физическом цикле несчастными случаями, в эмоциональном – нервными срывами, в интеллектуальном – ухудшением качества умственной работы.

Опасность увеличивается, когда критические дни разных циклов совпадают.

Ход работы:

Пользуясь расчетными методами, определите, в какой фазе физического, эмоционального и интеллектуального циклов Вы сейчас находитесь. Сначала подсчитайте свой возраст в днях, учитывая високосные года (обычный 365 дней, високосный 366 дней, високосный год - каждый четвертый, 2000г. был високосным).

1. Определение физического цикла. Возраст, выраженный в днях, разделите на 23. Получится число целых циклов, а остаток от целого укажет, в какой фазе физического цикла Вы находитесь.

2. Определение эмоционального цикла. Возраст, выраженный в днях, разделите на 28; остаток указывает, в какой фазе эмоционального цикла Вы находитесь.

3. Определение интеллектуального цикла. Возраст, выраженный в днях, делят на 33; остаток указывает, в какой фазе интеллектуального цикла Вы находитесь.

При проведении расчетов необходимо учитывать високосные годы.

Постройте ритмограммы собственных циклов. Отметьте на ритмограмме фазы физического, эмоционального и интеллектуального цикла, в которых Вы находитесь в настоящее время. С учетом предстоящих изменений физической, эмоциональной и интеллектуальной активности составьте график встреч, физической и интеллектуальной деятельности на ближайшие дни и недели.

3. Определение длительности индивидуальной минуты

Длительность индивидуальной минуты (ИМ) - один из критериев организации биологических ритмов. У здоровых людей величина ИМ является относительно стойким показателем, характеризующим эндогенную организацию времени и адаптивные способности организма. У лиц с высокими способностями к адаптации ИМ превышает минуту физического времени, у лиц с невысокими способностями к адаптации ИМ равна в

среднем 47,0 - 46,2 с, у хорошо адаптирующихся – 62,9 – 69,71 с. ИМ имеет определенный ритм – ее величина максимальна во вторник и среду и минимальна в пятницу и субботу. По величине ИМ можно судить также о наступлении утомления у учащихся и взрослых людей.

Ход работы:

Длительность индивидуальной минуты (ИМ) определяют по методу Халберга. Для этого по команде экспериментатора испытуемый начинает счет секунд про себя (от 1 до 60). Цифру 60 испытуемый произносит вслух. Истинное время фиксируют при помощи секундомера. Для надежности определяют ИМ 2-3 раза. Средний показатель заносится в протокол.

Определите длительность ИМ.

Сопоставьте ваши показатели со среднестатистическими по ниже представленной таблице. Сделайте вывод о соответствии длительности ИМ возрастной норме и о степени адаптации к учебным нагрузкам, судя по ее изменению к концу занятия.

Возрастная динамика длительности индивидуальной минуты (ИМ)

Возраст, лет	Индивидуальная минута, с		
	Мужчины $M \pm t$	Женщины $M \pm t$	Оба пола $M \pm t$
18 лет	55,4 ± 1,0	56,9 ± 1,9	56,4 ± 1,1
19 лет	58,8 ± 1,4	58,1 ± 1,2	58,3 ± 1,0
20 год	60,2 ± 1,4	59,1 ± 1,3	59,8 ± 1,0

Примечание. M – среднее арифметическое значение, t – его ошибка

Сделайте вывод о соответствии величины вашей ИМ половозрастной норме и об адаптивных возможностях Вашего организма.



Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

«Уральский государственный горный университет»

Кафедра геологии и защиты в чрезвычайных ситуациях

Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности

Методические рекомендации по практической работе

Для студентов, обучающихся по направлению подготовки
20.02.01

Екатеринбург 2022

Самостоятельная работа студентов является важнейшим компонентом образовательного процесса, формирующим личность, его мировоззрение и культура мировоззрения, развивающим его способности к самообучению и повышению своего профессионального уровня.

Цель работы: Формирование способностей к самостоятельному познанию и обучению, поиску литературы, обобщению и оформлению и представлению полученных результатов их критическому анализу, поиску новых неординарных решений, аргументированному отстаиванию своих предложений, умений подготовки выступлений и ведения дискуссий.

Организация самостоятельной работы: самостоятельная работа заключается в изучении тем курса по заданию преподавателя по рекомендуемой им учебной литературе, в подготовке к практикуму, к рубежным контролям, зачетам и экзаменам.

Приступая к изучению новой учебной дисциплины, студенты должны ознакомиться с учебной программой, учебной, научной и методической литературой, имеющейся в библиотеке ВлГУ, получить в библиотеке рекомендованные учебники и учебно- методические пособия, завести новую тетрадь для конспектирования лекций и работы с первоисточниками. В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

В ходе подготовки к семинарам изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях: журналах, газетах и т.д. При этом учесть рекомендации преподавателя и требования учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем и предусмотренной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар.

Готовясь к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. В ходе семинарского занятия внимательно слушать выступления своих однокурсников. При необходимости задавать им уточняющие вопросы. Принимать активное участие в обсуждении учебных вопросов: выступать с докладами, рефератами, обзорами научных статей, отдельных публикаций периодической печати, касающихся содержания темы семинарского занятия. В ходе своего выступления использовать технические средства обучения, доску и мел. С целью более глубокого усвоения изучаемого материала задавать вопросы преподавателю. После подведения итогов семинара устранить недостатки, отмеченные преподавателем.

При подготовке к зачету (в конце семестра) повторять пройденный материал в строгом соответствии с учебной программой, примерным перечнем учебных вопросов, выносимых на зачет и содержащихся в данной программе. Использовать конспект

лекций и литературу, рекомендованную преподавателем. Обратить особое внимание на темы учебных занятий, пропущенных студентом по разным причинам. При необходимости обратиться за консультацией и методической помощью к преподавателю.

В учебном процессе выделяют два вида самостоятельной работы: - аудиторная; - внеаудиторная. Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию. Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия. Содержание внеаудиторной самостоятельной определяется в соответствии с рекомендуемыми видами заданий согласно примерной и рабочей программ учебной дисциплины. Видами заданий для внеаудиторной самостоятельной работы являются: - для овладения знаниями: чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы), составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста, работа со словарями и справочниками, ознакомление с нормативными документами, учебно-исследовательская работа, использование аудио- и видеозаписей, компьютерной техники и Интернета и др. - для закрепления и систематизации знаний: работа с конспектом лекции, обработка текста, повторная работа над учебным материалом (учебника, первоисточника, дополнительной литературы, аудио и видеозаписей, составление плана, составление таблиц для систематизации учебного материала, ответ на контрольные вопросы, заполнение рабочей тетради, аналитическая обработка текста (аннотирование, рецензирование, реферирование, конспект-анализ и др), подготовка мультимедиа сообщений/докладов к выступлению на семинаре (конференции), подготовка реферата, составление библиографии, тематических кроссвордов, тестирование и др. - для формирования умений: решение задач и упражнений по образцу, решение вариативных задач, выполнение чертежей, схем, выполнение расчетов (графических работ), решение ситуационных (профессиональных) задач, подготовка к деловым играм, проектирование и моделирование разных видов и компонентов профессиональной деятельности, опытно экспериментальная работа, рефлексивный анализ профессиональных умений с использованием аудио- и видеотехники и др.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов. Контроль результатов внеаудиторной самостоятельной работы студентов может осуществляться в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия по дисциплине и внеаудиторную самостоятельную работу студентов по дисциплине, может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Требование к студентам по подготовке и презентации доклада:

1. Доклад-это сообщение по заданной теме, с целью внести знания из дополнительной литературы, систематизировать материал, проиллюстрировать примерами, развивать навыки самостоятельной работы с научной литературой, познавательный интерес к научному познанию.
2. Тема доклада должна быть согласована с преподавателем и соответствовать теме занятия.
3. Материалы при его подготовке, должны соответствовать научно-методическим требованиям ВлГУ и быть указаны в докладе.

4. Необходимо соблюдать регламент, оговоренный при получении задания.
5. Иллюстрации должны быть достаточными, но не чрезмерными.
6. Работа студента над докладом-презентацией включает в себя отработку навыков ораторства и умения организовать и проводить диспут.
7. Студент в ходе работы по презентации доклада отрабатывает умение ориентироваться в материале и отвечать на дополнительные вопросы слушателей. 8. Студент в ходе работы по презентации доклада отрабатывает умение самостоятельно обобщать материал и делать выводы.
9. Докладом также может стать презентация реферата студента, соответствующего теме занятия. 10. Студент обязан подготовить доклад в срок, установленный преподавателем и выступить с докладом.

Инструкция докладчикам и содокладчикам.

Докладчики и содокладчики - основные действующие лица. Они во многом определяют содержание, стиль и актуальность данного занятия. Сложность в том, что докладчики и содокладчики должны знать и уметь очень многое: сообщать новую информацию, использовать технические средства, знать и хорошо ориентироваться в теме всей презентации (семинара), уметь дискутировать и быстро отвечать на вопросы, четко выполнять установленный регламент (докладчик - 10 мин.; содокладчик - 5 мин.; дискуссия - 10 мин), иметь представление о композиционной структуре доклада. Необходимо помнить, что выступление состоит из трех частей: вступление, основная часть и заключение. Вступление помогает обеспечить успех выступления по любой тематике. Вступление должно содержать: - название презентации (доклада) - сообщение основной идеи - современную оценку предмета изложения - краткое перечисление рассматриваемых вопросов - живую интересную форму изложения - акцентирование оригинальности подхода. Основная часть, в которой выступающий должен глубоко раскрыть суть затронутой темы, обычно строится по принципу отчета. Задача основной части - представить достаточно данных для того, чтобы слушатели и заинтересовались темой и захотели ознакомиться с материалами. При этом логическая структура теоретического блока не должна даваться без наглядных пособий, аудио-визуальных и визуальных материалов. Заключение - это ясное четкое обобщение и краткие выводы, которых всегда ждут слушатели.

Порядок сдачи и защиты рефератов:

1. Реферат сдается на проверку преподавателю за 1-2 недели до зачетного занятия
2. При оценке реферата преподаватель учитывает качество, степень самостоятельности студента и проявленную инициативу, связность, логичность и грамотность составления, оформление в соответствии с требованиями ГОСТ.
3. Защита тематического реферата может проводиться на выделенном одном занятии в рамках часов учебной дисциплины или конференции или по одному реферату при изучении соответствующей темы, либо по договоренности с преподавателем.

4. Защита реферата студентом предусматривает доклад по реферату не более 5-7 минут ответы на вопросы оппонента. На защите запрещено чтение текста реферата.

5. Общая оценка за реферат выставляется с учетом оценок за работу, доклад, умение вести дискуссию и ответы на вопросы.

СОДЕРЖАНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РАЗДЕЛОВ РЕФЕРАТА

Титульный лист. Является первой страницей реферата и заполняется по строго определенным правилам. В верхнем поле указывается полное наименование учебного заведения. Ниже указывается название кафедры. В среднем поле дается заглавие реферата, которое проводится без слова " тема " и в кавычки не заключается. Далее, ближе к правому краю титульного листа, указываются фамилия, инициалы студента, написавшего реферат, а также его курс и группа. Немного ниже указывается фамилия и инициалы преподавателя - руководителя работы. В нижнем поле указывается год написания реферата. После титульного листа помещают оглавление, в котором приводятся все заголовки работы и указываются страницы, с которых они начинаются. Заголовки оглавления должны точно повторять заголовки в тексте. Сокращать их или давать в другой формулировке и последовательности нельзя. Все заголовки начинаются с прописной буквы без точки на конце. Последнее слово каждого заголовка соединяют отточием // с соответствующим ему номером страницы в правом столбце оглавления. Заголовки одинаковых ступеней рубрикации необходимо располагать друг под другом. Заголовки каждой последующей ступени смещают на три - пять знаков вправо по отношению к заголовкам предыдущей ступени. Введение. Здесь обычно обосновывается актуальность выбранной темы, цель и содержание реферата, указывается объект / предмет / рассмотрения, приводится характеристика источников для написания работы и краткий обзор имеющейся по данной теме литературы. Актуальность предполагает оценку своевременности и социальной значимости выбранной темы, обзор литературы по теме отражает знакомство автора реферата с имеющимися источниками, умение их систематизировать, критически рассматривать, выделять существенное, определять главное. Основная часть. Содержание глав этой части должно точно соответствовать теме работы и полностью ее раскрывать. Эти главы должны показать умение исследователя сжато, логично и аргументировано излагать материал, обобщать, анализировать, делать логические выводы. Заключительная часть. Предполагает последовательное, логически стройное изложение обобщенных выводов по рассматриваемой теме. Библиографический список использованной литературы составляет одну из частей работы, отражающей самостоятельную творческую работу автора, позволяет судить о степени фундаментальности данного реферата. В работах используются следующие способы построения библиографических списков: по алфавиту фамилий, авторов или заглавий; по тематике; по видам изданий; по характеру содержания; списки смешанного построения. Литература в списке указывается в алфавитном порядке / более распространенный вариант - фамилии авторов в алфавитном порядке /, после указания фамилии и инициалов автора указывается название литературного источника, место издания / пишется сокращенно, например, Москва - М., Санкт - Петербург - СПб ит.д. /, название издательства / например, Мир /, год издания / например, 2015г. /, можно указать страницы / например, с. 54-67 /. Страницы можно указывать прямо в тексте, после указания номера, под которым литературный источник находится в списке литературы /

например, 7 / номер лит. источника/ , с. 67- 89 /. Номер литературного источника указывается после каждого нового отрывка текста из другого литературного источника. В приложении помещают вспомогательные или дополнительные материалы, которые загромождают текст основной части работы (таблицы, карты, графики, неопубликованные документы, переписка и т.д.). Каждое приложение должно начинаться с нового листа (страницы) с указанием в правом верхнем углу слова "Приложение" и иметь тематический заголовок. При наличии в работе более одного приложения они нумеруются арабскими цифрами без знака "№", например, "Приложение 1". Нумерация страниц, на которых даются приложения, должна быть сквозной и продолжать общую нумерацию страниц основного текста. Связь основного текста с приложениями осуществляется через ссылки, которые употребляются со словом "смотри" (оно обычно сокращается и заключается вместе с шифром в круглые скобки - (см. прил. 1).

Задание на самостоятельную работу:

Самостоятельная работа способствует усвоению и закреплению изученного материала. Она направлена на обобщение, систематизацию и углубление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины, на формирование и развитие интеллектуальных и профессионально значимых умений. При этом студенты должны продемонстрировать умение правильно оформлять бланки и некоторые виды документов, соблюдая основные требования, предъявляемые к управленческой документации^{ОСТом Р 6.30 - 2003.}

Тема самостоятельной работы выбирается студентом из нижеприведенного списка. По выбранной теме необходимо указать основное назначение документов и состав документов.

Темы:

1. Особенности неблагоприятного воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения.
2. Медико-биологические особенности адаптации организма человека к условиям окружающей среды.
3. Естественные защитные системы обеспечения безопасности организма человека
4. Медико-биологические особенности воздействия химических факторов среды обитания
5. Медико-биологические особенности воздействия физических факторов среды обитания
6. Влияние загрязнений атмосферного воздуха на здоровье населения. Меры профилактики
7. Влияние загрязнений воды на здоровье населения. Меры профилактики.
8. Влияние загрязнений почвы на здоровье населения и санитарные условия жизни.
9. Организация доврачебной помощи пострадавшим при острых отравлениях химическими веществами. Особенности детоксикации и реанимационных мероприятий.
10. Современные проблемы демографии и здравоохранения, связанные с особенностями негативного воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения.
11. Многообразие факторов, влияющих на организм человека и уровни их воздействия.
12. Современные медико-демографические и здравоохранительные проблемы.

13. Уровни травматизма и профессиональной заболеваемости.
14. Виды инфекций.
15. Виды иммунитета.
16. Классификация ядов. Биологическое действие промышленных ядов.
17. Острые отравления: формы, степени, классификация. Хроническая интоксикация.
18. Профессиональные заболевания
19. Микроклимат на рабочем месте и теплообмен человека с окружающей средой.
20. Характер воздействия физических факторов вибрации.
21. Характер воздействия физических факторов шума.
22. Характер воздействия физических факторов ультра-и инфразвука.
23. Характер воздействия физических факторов электромагнитных излучений.
24. Характер воздействия физических факторов: электрических и магнитных полей.
25. Характер воздействия физических факторов: электрического тока.
26. Характер воздействия физических факторов: статического электричества 27. Характер воздействия физических факторов: лазерного излучения.
28. Характер воздействия физических
29. Характер воздействия физических факторов: ультрафиолетового и инфракрасного излучения. факторов: ионизирующих излучений 30. Болевая чувствительность 31. Кожный анализатор.
32. Состояние здоровья населения
33. Здоровье важнейший фактор жизнедеятельности человека
34. Адаптация человека к условиям окружающей среды (среды обитания).
35. Характеристика процессов адаптации. Общие принципы и механизмы адаптации
36. Общие меры повышения устойчивости организма
37. Классификация анализаторов. Структурно-функциональная организация анализаторов. Свойства анализаторов
38. Слуховой анализатор
39. Зрительный анализатор.
40. Обонятельный анализатор.
41. Воздействие химических факторов окружающей среды на организм человека 42. Пути поступления отравляющих веществ в организм. Механизм действия отравляющих веществ.
43. Беззараживание воздуха, питьевой воды и продуктов питания с помощью ультрафиолетового излучения (бактерицидное и эритомное облучение)

Министерство науки и высшего образования РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Уральский государственный горный университет»



Р. А. Апакашев, Н. А. Зайцева

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия»

Екатеринбург – 2019

УДК 543
А76

Рецензенты:

Кафедра аналитической химии ХТИ

ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

Т. И. Красненко, д.х.н., профессор, г.н.с. ИХТТ УрО РАН

Курс лекций рассмотрен на заседании кафедры химии 29.04.2019 г. (протокол №8) и рекомендован для издания.

Печатается по решению Учебно-методического совета Уральского государственного горного университета.

Апакашев Р. А., Зайцева Н. А.

А76 Теоретические основы аналитической химии: курс лекций / Р. А. Апакашев, Н. А. Зайцева; Урал. гос. горный ун-т.

Екатеринбург: Изд-во ФГБОУ «УГГУ» 2019. 104 с.

ISBN 978-5-8019-0473-3

В курсе лекций рассмотрены теоретические основы аналитической химии: электролитическая диссоциация, гомогенные и гетерогенные равновесия, окислительно-восстановительные процессы и их использование в химическом и физико-химическом анализе. Пособие соответствует дисциплинам «Аналитическая химия», «Химия», «Прикладная химия» направления подготовки дипломированных специалистов "Обогащение полезных ископаемых", «Инженерная защита окружающей среды» и «Экология и природопользование»

Рис. 3. Табл. 9. Библиогр. 7 назв.

УДК 543

© Уральский государственный
горный университет, 2019

© Апакашев Р. А., Зайцева Н.А. 2019

ISBN 978-5-8019-0473-3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия — наука, являющаяся научной основой прикладного химического анализа. Химический анализ служит основным средством определения состава минералов земной коры, позволяет контролировать состояние окружающей среды, качество продукции нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, металлургической промышленности. Международный союз теоретической и прикладной химии рекомендует следующую современную формулировку понятия «аналитическая химия». Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, общие подходы и приборы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и времени. Структуру аналитической химии можно оценить, рассматривая ее методы, например, методы обнаружения (качественный анализ) и количественного определения (количественный анализ), основанные на различных принципах: химические, физико-химические, физические, физико-химические методы.

Аналитическая химия не только разрабатывает теоретические основы методов, их метрологические и другие характеристики, но и предлагает способы анализа различных объектов. Поэтому представляется важным, что для точного и достоверного проведения химического анализа практикующему специалисту необходимо освоить основные теоретические положения соответствующей учебной дисциплины.

Глава 1

ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

1.1. РАСТВОРЫ

Среди различных веществ, окружающих нас в природе, лишь очень немногие не содержат примесей. Большинство природных и техногенных веществ содержат несколько компонентов и представляют собой смеси. Многие такие смеси являются гомогенными (однородными), т. е. составляющие их компоненты равномерно, на молекулярном уровне, распределены относительно друг друга. Подобные гомогенные системы переменного состава, образованные двумя и более веществами, называют **растворами**.

Примерами растворов служат природные водные системы, многие технические растворы, применяемые при обогащении полезных ископаемых, различные фракции перегонки нефти. Если при образовании раствора равномерное распределение индивидуальных веществ приводит к образованию твердой однофазной системы, то такую систему называют твердым раствором. Твердые растворы составляют основу большинства применяемых в технике сплавов металлов. Эти растворы также распространены среди природных минералов. Кроме жидких и твердых растворов существуют газовые растворы. Воздух, которым мы дышим, представляет собой гомогенную смесь газообразных веществ. В окружающем нас мире можно найти много примеров растворов. Так, воды Мирового океана представляют собой водный раствор большого числа различных веществ.

Природные водные растворы являются сложными физико-химическими системами, образующимися при взаимодействии воды с горными породами и минералами. К природным растворам относятся как поверхностные воды (воды рек, озер, морей, океанов), так и подземные воды (почвенные и грунтовые воды, межпластовые, жильные, карстовые воды и т. п.).

Среднее содержание солей в речных водах составляет около 0,01 % (по массе). Несмотря на относительно малое содержание растворенных солей, их ежегодно выносятся реками в океан более двух миллиардов тонн. Содержание солей в морской воде несравненно больше, чем в речной. Например, для Мирового океана оно составляет в среднем 3,5 %. Среди солей океана значительно преобладают хлориды и сульфаты натрия и магния. Среднее содержание важнейших ионов в морской воде (в массовых процентах) представлено ниже:

Ион	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
ω, %	1,9	1,1	0,27	0,13	0,041	0,040	0,011

Основное количество ионов металлов накапливалось в морской воде в результате разрушения горных пород земной поверхности. Кроме отмеченных выше океан содержит практически и все остальные известные химические элементы, но в еще меньших количествах.

Для характеристики составных частей растворов используют понятия «растворитель» и «растворенное вещество». Обычно растворителем называют компонент, сохраняющий свое фазовое состояние при образовании раствора.

Например, при образовании раствора из NaCl и H₂O растворителем является вода, так как именно она переходит в раствор, не меняя своего агрегатного состояния. Если все компоненты раствора до перемешивания находятся в одинаковой фазе, растворителем называют тот компонент, который содержится в наибольшем количестве. Например, в атмосферном воздухе растворителем является азот. Остальные газы, присутствующие в атмосфере в меньшем количестве (кислород, углекислый газ и т. д.), являются растворенными веществами. Количество растворенного компонента принято характеризовать концентрацией раствора.

1.2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрация является одной из важных характеристик раствора. Для качественного описания концентрации используются такие понятия, как разбавленный и концентрированный раствор. Растворы, содержащие очень много растворенного вещества, называют **концентрированными**, содержащие его немного - **разбавленными**. Концентрированный раствор может быть насыщенным и ненасыщенным.

Для водных растворов веществ при фиксированном значении температуры обычно существует предел насыщения. Например, сколько бы ни находился хлорид натрия в воде при 20 °С, больше 36 г NaCl в 100 г H₂O не растворится, избыточное количество соли останется в твердой фазе.

В насыщенном жидком растворе осадок твердого вещества существует в динамическом равновесии с тем же веществом, находящимся в растворенном состоянии: скорость отрыва частиц с поверхности кристаллов равна скорости их обратного оседания.

Раствор, в котором растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе, называется ненасыщенным. При внесении в него новых количеств данного вещества последнее растворяется, и концентрация раствора возрастает. Раствор называется пересыщенным, если его концентрация больше, чем у насыщенного раствора. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результате осторожного охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. Если внести в него частицу того вещества, которое в нем растворено, весь избыток последнего сразу выкристаллизовывается. Пересыщенные растворы в отличие от насыщенных - неустойчивые системы и способны существовать только в отсутствие контактирующей с ними твердой фазы растворенного вещества (затравки).

Следует принимать во внимание, что насыщенный раствор может содержать очень мало растворенного вещества, если оно плохо растворимо. Например, насыщенный раствор CaSO₄ при 18 °С содержит в 100 г раствора

всего 0,2 г соли, тогда как раствор, содержащий 25 г KNO_3 в 100 г воды при 20 °С, - ненасыщенный.

Для количественного выражения концентрации растворов на практике используют несколько способов. Рассмотрим наиболее распространенные из них.

1. $\omega(X)$ - **массовая доля растворенного вещества**. Определяется отношением массы растворенного вещества X к общей массе раствора. Выражается в процентах или долях единицы:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{раствора})} 100 \%$$

Например, $\omega(\text{NaCl}) = 2,5 \%$ - массовая доля хлорида натрия в растворе составляет 2,5 %.

2. $C(X)$ – **молярная концентрация** (концентрация количества растворенного вещества X). Определяется числом молей $n(X)$ данного компонента, приходящимся на единицу объема раствора (1 л); размерность моль/л или второе возможное обозначение – M :

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X)V}$$

Например, $C(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л или $C(\text{HCl}) = 0,1$ М - молярная концентрация раствора соляной кислоты составляет 0,1 моль/л.

3. $\chi(X)$ – **молярная (молярная) доля компонента X**. Определяется отношением числа молей этого компонента к числу молей всех компонентов раствора:

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i}$$

Молярная доля может быть выражена как в долях единицы, так и в процентах. Она является наиболее удобной характеристикой состава при теоретическом анализе растворов, поскольку показывают, какую часть от общего числа частиц в системе составляют частицы искомого компонента.

4. $b(X)$ – **моляльная концентрация** раствора или моляльность. Определяется отношением количества растворенного вещества $n(X)$ к массе растворителя $m(Y)$; измеряется в моль/кг:

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(Y)} .$$

Следует обратить внимание на различие между молярной концентрацией и моляльностью: при определении моляльности используется масса растворителя, при определении молярности – объем раствора.

5. $C_f(\mathcal{E}(X))$ или $C_n(\mathcal{E}(X))$ – **молярная концентрация эквивалента вещества (эквивалентная концентрация)**. Определяется отношением числа молей эквивалента вещества $n_f(X)$ к объему раствора; размерность моль (экв)/л или второе возможное обозначение – н.:

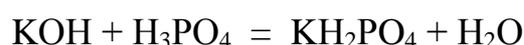
$$C_f(\mathcal{E}(X)) = \frac{n_f(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(\mathcal{E}(X))} .$$

Например, молярная концентрация эквивалента соляной кислоты составляет 0,1 моль/л: $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, или $C_f(\text{HCl}) = 0,1$ н.; молярная концентрация эквивалента фосфорной кислоты составляет 0,2 моль/л: $C_f(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ моль/л, или $C_f(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2$ н.

Напомним, что **эквивалент $\mathcal{E}(X)$** - это реальная либо условная частица (атом, молекула либо какая-то часть молекулы) вещества X , которая эквивалентна одному иону водорода в реакции ионного обмена или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

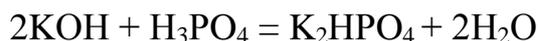
Необходимо особо подчеркнуть, что эквивалент для данного вещества не является неизменной величиной, а зависит от того, в какой конкретной реакции участвует это вещество.

Поскольку для кислот и оснований эквивалент представляет собой частицу вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним (или каким-либо другим образом эквивалентна ему), то, например, в реакции:



эквивалент фосфорной кислоты равен молекуле H_3PO_4 ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \text{H}_3\text{PO}_4$), поскольку в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает только один ион водорода.

В другой реакции:



эквивалент кислоты равен половине молекулы ($\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4$), так как в рассматриваемой реакции одна молекула кислоты высвобождает два иона водорода.

В случае реакции восстановления KMnO_4 в кислой среде

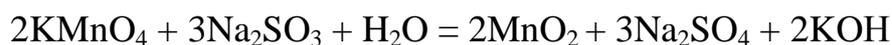


эквивалент KMnO_4 составляет $1/5$ часть молекулы, так как в данной реакции один перманганат-ион (одна молекула перманганата калия) присоединяет пять электронов:

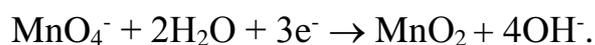


Следовательно, $\text{Э}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{KMnO}_4$.

Для реакции восстановления KMnO_4 в нейтральной среде



эквивалент KMnO_4 будет равен $1/3$ части молекулы, так как в данной реакции одна молекула перманганата калия присоединяет три электрона:



Следовательно, $\text{Э}(\text{KMnO}_4) = 1/3 \text{KMnO}_4$.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалентов этого вещества.

Например, если $\text{Э}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$, то $M_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49$ г/моль.

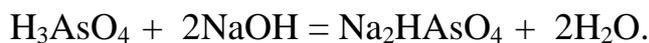
В зависимости от того, какие выполняются расчеты, используется тот способ выражения концентрации раствора, который удобнее использовать. В химическом анализе чаще всего оперируют нормальностью, молярностью и массовой долей.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

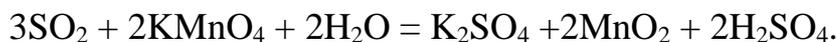
1. Вычислите молярную массу эквивалента основания исходя из уравнения реакции:



2. Вычислите молярную массу эквивалента кислоты исходя из уравнения реакции:



3. Вычислите молярную массу эквивалента перманганата калия исходя из уравнения реакции:



4. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе, полученного при растворении 4 г этого вещества в 30 мл воды.

5. Сколько граммов вещества нужно растворить в 460 г воды, чтобы получить 20 % -ный раствор?

6. Сколько граммов соли и воды содержится в 700 г 11 % -го раствора?

7. К 1 л 6 % -го раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1,031$ г/мл) прилили 1 л воды. Какова молярная концентрация полученного раствора?

8. К 250 г 20 %-ной серной кислоты добавили 50 мл 60 %-ной кислоты ($\rho = 1,6$ г/мл). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

9. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 1 л 0,5н раствора?

10. Вычислите молярность 12 % -го раствора KOH ($\rho = 1,1$ г/мл).

11. В 250 мл раствора KCNS содержится 30 г соли. Вычислите эквивалентную концентрацию раствора.

12. Вычислите молярную концентрацию 20 % -го раствора сульфата железа (II) ($\rho = 1,21$ г/мл).

13. Сколько граммов AgNO_3 и воды надо взять для приготовления 200 мл 0,1 н раствора?

14. Сколько граммов FeCl_3 содержится в 20 мл 0,15 н раствора?

15. Упариванием 500 г раствора с массовой долей соли 10 % получен раствор с массовой долей соли 14 %. Вычислите массу выпаренной при этом воды.

16. Сколько миллилитров воды следует прибавить к 25 мл 40% - го раствора KOH ($\rho = 1,40$ г/мл), чтобы получить 2 % - ный раствор?

17. Вычислите массу нитрата калия, который следует растворить в 150 г раствора с массовой долей этой соли 10 % для получения раствора с массовой долей 12 %.

18. Из 400 г горячего 50%-го раствора соли при охлаждении выпало 80 г кристаллов соли. Вычислите массовую долю соли в растворе над осадком.

19. По известной молярной концентрации выразите концентрацию водного раствора через массовую долю растворенного вещества, моляльность, молярную долю и эквивалентную концентрацию:

Номер задачи	Растворенное вещество	Концентрация $C(X)$, моль/л	Плотность раствора, г/мл	Температура, К
1	AgNO_3	1,405	1,194	293
2	AlCl_3	1,185	1,129	291
3	BaCl_2	1,444	1,253	293
4	CaCl_2	1,190	1,101	293
5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,100	1,128	291
6	CdSO_4	1,034	1,198	291
7	FeCl_3	1,900	1,234	293

Ответы. **1.** 20 %; 1,468 моль/1000 г; 0,026; 1,405 н. **2.** 14 %; 1,22 моль/1000 г; 0,022; 3,555 н. **3.** 24 %; 1,52 моль/1000 г; 0,027; 2,89 н. **4.** 12 %; 1,23 моль/1000 г; 0,022; 2,38 н. **5.** 16 %; 1,161 моль/1000 г; 0,021; 2,2 н. **6.** 18 %; 1,053 моль/1000 г; 0,019; 2,068 н. **7.** 25 %; 2,055 моль/1000 г; 0,036; 5,7 н.

1.3. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВА И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Растворимостью называют способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора при определенных температуре и давлении. Растворимость зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, внешнего давления. Растворимость твердых, жидких и газообразных веществ в жидкостях во многом зависит от того, являются ли растворенное вещество и растворитель оба полярными или неполярными веществами (взаимная растворимость относительно велика), или одно из них полярно, а другое неполярно (взаимная растворимость незначительна).

Молекула называется **полярной** (дипольной), если в ней центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают и находятся на некотором расстоянии r друг от друга. Мерой полярности молекулы служит **дипольный момент** μ - произведение абсолютной величины заряда e одного из полюсов диполя на расстояние r между центрами зарядов: $\mu = e \cdot r$.

Жидкости, используемые в качестве растворителей, считают малополярными, если дипольный момент образующих их молекул менее $5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При отнесении растворителей к числу малополярных или сильнополярных можно руководствоваться табличными величинами их диэлектрической проницаемости. Низким значениям дипольного момента ($\mu < 5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), как правило, отвечают низкие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon < 10$); жидкости же, отличающиеся большой полярностью и высокими значениями дипольного момента молекул, характеризуются также и выраженными диэлектрическими свойствами ($\epsilon > 10$).

В табл. 1.1 приведены значения дипольных моментов молекул и диэлектрической проницаемости для наиболее часто применяемых растворителей. Полярные растворители обычно смешиваются в любых пропорциях и

могут также служить хорошими растворителями для других (твердых и газообразных) веществ полярного характера. Точно так же неполярные растворители, обнаруживая неограниченную растворимость друг в друге, могут служить хорошими растворителями для большинства веществ неполярного или малополярного характера. Поэтому задача подбора подходящего растворителя для того или иного вещества может быть упрощена, если известна его полярность.

Таблица 1.1

Значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости для распространенных растворителей ($T = 298 \text{ K}$)

Растворитель	$\mu \cdot 10^{-30}$ Клм	ϵ
Ацетон CH_3COCH_3	9,8	20,7
Бензол C_6H_6	0	2,28
Вода H_2O	6,1	80,08
Метанол CH_3OH	5,6	32,63
Нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13,3	34,75
Сероуглерод CS_2	0	2,64
Тетрахлорид углерода CCl_4	0	2,24
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1,3	2,38
Хлороформ CHCl_3	3,8	4,72
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5,7	25,2

Растворимость различных веществ в одном и том же растворителе, например, в воде, может изменяться в значительных пределах. Принято считать легкорастворимым вещество, растворимость которого при комнатной температуре (293 K) превышает 10 г на 100 г растворителя. Если растворимость находится в пределах 0,01 – 1,00 г на 100 г растворителя, то вещество

считают труднорастворимым. При растворимости менее 0,01 г на 100 г растворителя вещество считают практически нерастворимым.

Образование раствора двумя веществами, каждое из которых находится в конденсированном состоянии (твердом или жидком), обычно сопровождается сравнительно небольшими изменениями объема (чаще всего в сторону сокращения). При этом давление незначительно влияет на величину их взаимной растворимости. Лишь при давлениях порядка 10^9 Па удается отметить существенное изменение взаимной растворимости такого рода веществ, причем характер этого изменения можно предсказать, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна. Если при образовании раствора из двух твердых или жидких веществ *A* и *B* происходит сокращение объема, то увеличение давления оказывает положительное влияние на их взаимную растворимость. Если же при растворении имеет место увеличение объема системы, то давление оказывает отрицательное влияние на растворимость. Например, растворение нитрата аммония NH_4NO_3 в воде сопровождается увеличением объема и при давлениях порядка 10^9 Па растворимость этого вещества в воде уменьшается примерно вдвое в сравнении с растворимостью при атмосферном давлении. Если растворяемое вещество газ, а растворителем является жидкость (или твердое вещество), то образование раствора сопровождается значительным сокращением объема системы. В соответствии с этим растворимость газов в жидкостях заметно возрастает по мере увеличения давления.

Растворяемое вещество взаимодействует с молекулами растворителя. В результате в растворе образуются соединения, состоящие из растворенного вещества и растворителя. Такие соединения получили название «сольваты» (от латинского *solvere* – растворять), а если растворитель – вода, то «гидраты». Состав сольватов в растворе непостоянен: он меняется с изменением концентрации и температуры раствора. Наряду с сольватами (гидратами) в растворе имеются и свободные молекулы растворителя. Поэтому состав раствора в отличие от химических соединений может меняться в широких пределах. Некоторые гидраты оказываются нестойкими, легко разлагаются при выпа-

ривании раствора. Некоторые гидраты настолько прочны, что их удается выделить, охлаждая или выпаривая раствор. Вещества, в кристаллы которых входят молекулы воды, называются кристаллогидратами, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной. Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, какое количество кристаллизационной воды содержит кристаллогидрат: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты довольно часто используются при приготовлении растворов. В этом случае при расчете массы навески кристаллогидрата необходимо учитывать, что кристаллизационная вода дает свой вклад в величину молярной массы этого вещества, а концентрация полученного раствора определяется в пересчете на безводную соль.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ требуется для приготовления 150 г 8 %-ного раствора в расчете на безводную соль?
2. Сколько граммов кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления 2 л 0,2 М раствора Na_2CO_3 ?
3. Какая масса алюминиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ требуется, чтобы приготовить 300 мл 0,20 М раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$?
4. Вычислите массовую долю сульфата натрия в растворе, приготовленного растворением 240 г глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 760 мл воды.
5. Сколько граммов купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно получить из 1 л 12%-го раствора безводной соли FeSO_4 , если плотность раствора $\rho = 1,122$ г/мл?
6. До какого объема нужно довести раствор, содержащий 25,0 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чтобы нормальная концентрация полученного раствора была 0,50 н по отношению к реакциям полного обмена?
7. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно добавить к 200 граммам 5 %-го раствора сульфата меди, чтобы приготовить 9 %-ный раствор этой соли?

8. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для приготовления 5 л раствора карбоната натрия с массовой долей 15 % ($\rho=1,16 \text{ г/см}^3$)?

9. При некоторой температуре массовая доля Na_2SO_4 в растворе равна 30 %. Сколько кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделится из 1,2 кг раствора при охлаждении до 18 °С? Растворимость Na_2SO_4 при 15 °С равна 11,7%, а при 20 °С – 16,1% по отношению к массе раствора.

1.4. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ВЕЩЕСТВА

Рассмотрим гетерогенное химическое равновесие, возникающее в растворах при частичном растворении труднорастворимых веществ.

Для того чтобы между твердым веществом и его раствором установилось равновесие, раствор должен быть насыщенным и находиться в соприкосновении с не полностью растворившимся веществом. В качестве примера рассмотрим насыщенный раствор магнезита, находящийся в контакте с твердым MgCO_3 . Химическое уравнение этого равновесия имеет вид:



Следовательно, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита протекают два взаимно противоположных процесса: растворение, т. е. переход ионов из осадка в раствор, и кристаллизация – переход ионов из раствора в осадок. Выражение для константы равновесия при растворении MgCO_3 имеет вид:

$$K_c = \frac{C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})}{C(\text{MgCO}_3)}. \quad (1.1)$$

Так как концентрация твердого вещества есть величина постоянная, можно домножить обе части выражения (1.1) на концентрацию MgCO_3 . Тогда получим:

$$K_c \cdot C(\text{MgCO}_3) = \text{const} = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}). \quad (1.2)$$

Постоянная в полученном выражении (1.2) называется **произведением растворимости** и обозначается ПР:

$$\text{ПР}(\text{MgCO}_3) = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

При диссоциации труднорастворимого вещества не на два, а на большее число ионов последнее необходимо учитывать. В подобном случае произведение растворимости равно произведению молярных концентраций ионов, на которые диссоциирует вещество, каждая из которых возведена в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при соответствующем ионе в уравнении равновесия.

Если произведение концентраций ионов в растворе труднорастворимого вещества достигает величины его произведения растворимости при данной температуре, то раствор становится насыщенным относительно этого электролита. Наоборот, если произведение концентраций ионов в растворе меньше произведения растворимости, раствор будет ненасыщенным и вещество перейдет в раствор. Понятно, что, если произведение концентраций ионов в растворе по какой-либо причине окажется больше произведения растворимости, раствор станет пересыщенным и из него выделится осадок.

Следовательно, в случае MgCO_3 имеем:

в ненасыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) < \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$,

в насыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$,

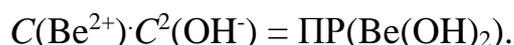
в пересыщенном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) > \text{ПР}(\text{MgCO}_3)$.

Поскольку произведение концентраций ионов в насыщенном растворе труднорастворимого вещества – величина постоянная, то при увеличении концентрации одного из ионов концентрация другого иона должна уменьшаться за счет выпадения части вещества из раствора в осадок. Образование осадка будет продолжаться до тех пор, пока произведение концентраций ионов в растворе не станет равным произведению растворимости.

Рассмотрим вопрос о влиянии избытка реактива на количество осаждающихся ионов. С этой целью проанализируем ситуацию, когда к раствору CaCl_2 добавляют эквивалентное количество Na_2SO_4 . Часть ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , соответствующая произведению растворимости $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = \text{ПР}(\text{CaSO}_4)$, останется в растворе. Прибавим к раствору еще небольшое количество Na_2SO_4 . Концентрация SO_4^{2-} над осадком CaSO_4 увеличится, но так как произведение концентрации ионов должно оставаться постоянным, то часть ионов Ca^{2+} , соответствующая избытку SO_4^{2-} , из раствора вновь выпадет в осадок. Чем больше мы прибавим Na_2SO_4 , тем больше станет концентрация SO_4^{2-} в растворе и тем меньше в нем останется неосажденных ионов Ca^{2+} .

Таким образом, дополнительное введение в раствор труднорастворимого вещества ионов, образующихся при его диссоциации, понижает растворимость труднорастворимого вещества и, следовательно, повышает полноту его осаждения.

Теперь рассмотрим другой важный вопрос: как повысить растворимость труднорастворимых соединений? Допустим, требуется перевести в раствор осадок $\text{Be}(\text{OH})_2$. Напомним, что раствор, находящийся в соприкосновении с осадком, является насыщенным. В таком растворе:



Прибавим к раствору соляную кислоту. При диссоциации HCl образуются ионы H^+ . Эти ионы, взаимодействуя в растворе с ионами OH^- растворившейся части $\text{Be}(\text{OH})_2$, будут связывать их в недиссоциированные молекулы H_2O . Поэтому произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ станет меньше $\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2)$, т. е. раствор окажется ненасыщенным относительно $\text{Be}(\text{OH})_2$. Согласно принципу Ле Шателье - Брауна, для восстановления нарушенного равновесия часть осадка $\text{Be}(\text{OH})_2$ перейдет в раствор. При этом произведение $C(\text{Be}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-)$ вновь станет равным $\text{ПР}(\text{Be}(\text{OH})_2)$. Если прибавление кислоты продолжать, то равновесие между осадком и ионами в растворе будет все время нарушаться, и все новые и новые порции осадка будут переходить в раствор. Это будет продолжаться до тех пор, пока весь осадок не растворится.

Таким образом, чтобы растворить осадок, нужно уменьшить концентрацию хотя бы одного из ионов, образующихся при диссоциации труднорастворимого вещества. Этого можно достичь, связывая один из ионов, на которые диссоциирует труднорастворимое вещество, либо в слабодиссоциирующее соединение, либо в еще менее растворимое или в газообразное вещество.

С величиной произведения растворимости связано решение многих практических задач, касающихся образования или растворения осадков. По величине произведения растворимости электролита можно вычислить его растворимость и, наоборот, зная растворимость вещества, можно подсчитать величину его произведения растворимости. Рассмотрим несколько примеров.

Задача 1. Выяснить, образуется ли осадок AgCl , если к 5 мл 0,1 М раствора AgNO_3 прибавить 5 мл 0,1 М раствора HCl ? $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Решение.

Чтобы ответить на поставленный вопрос, необходимо предварительно подсчитать $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$. Если произведение $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-)$ будет больше, чем $\text{PP}(\text{AgCl})$, осаждение произойдет.

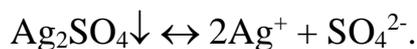
При смешивании исходных растворов происходит удвоение объема, поэтому концентрация каждого иона уменьшается до половины первоначальной величины, т. е. $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$ станут по $0,1/2 = 0,05$ моль/л. Следовательно, $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,05 \cdot 0,05 = 2,5 \cdot 10^{-3}$. $2,5 \cdot 10^{-3} > 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Поскольку произведение концентраций ионов оказалось больше PP , то раствор пересыщен в отношении растворенной соли, и часть ее выпадает в осадок.

Ответ: Осадок AgCl в указанных условиях образуется.

Задача 2. Растворимость сульфата серебра при комнатной температуре составляет $2,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Определить $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$.

Решение.



$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}).$$

1. Определим молярные концентрации ионов:

$$C(\text{Ag}^+) = 2C(\text{Ag}_2\text{SO}_4), C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{Ag}_2\text{SO}_4).$$

2. Рассчитаем произведение растворимости соли:

$$\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = C^2(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = 4 \cdot C^3(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4 \cdot (2,68 \cdot 10^{-2})^3 = 7,70 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Ответ: } \text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 7,70 \cdot 10^{-5}.$$

Ввиду того, что абсолютно не растворимых в воде веществ нет, ни один из ионов никогда не может быть осажден из раствора полностью; часть осаждаемых ионов остается в растворе. Поэтому при осаждении того или иного иона надо подбирать такой реактив, который давал бы с осаждаемым ионом осадок с наименьшим произведением растворимости.

Задача 3. Какой ион, CrO_4^{2-} или SO_4^{2-} , полнее осаждает ионы Pb^{2+} из раствора? $\text{PP}(\text{PbCrO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-14}$, $\text{PP}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Решение.

$\text{PP}(\text{PbCrO}_4) < \text{PP}(\text{PbSO}_4)$, следовательно, ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} . Подтвердим это соответствующими расчетами.

1. Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbCrO_4 :



$$\text{PP}(\text{PbCrO}_4) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{CrO}_4^{2-}) = C^2(\text{Pb}^{2+});$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{PP}(\text{PbCrO}_4)} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-14}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

2. Определим молярную концентрацию ионов свинца в насыщенном растворе PbSO_4 :



$$\text{PP}(\text{PbSO}_4) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{SO}_4^{2-}) = C^2(\text{Pb}^{2+});$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = \sqrt{\text{PP}(\text{PbSO}_4)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3. Таким образом, концентрация ионов Pb^{2+} в насыщенном растворе PbCrO_4 в $1,26 \cdot 10^{-4} / 1,34 \cdot 10^{-7} = 940$ раз меньше, чем в насыщенном растворе PbSO_4 .

Ответ: ион CrO_4^{2-} более полно осаждает ион Pb^{2+} .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите растворимость Ag_2S в г/л, если $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S}) = 1,1 \cdot 10^{-49}$.
2. Растворимость BaCO_3 в воде составляет $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите $\text{PP}(\text{BaCO}_3)$.
3. Концентрация Fe^{2+} в насыщенном растворе FeS равна $6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Вычислите $\text{PP}(\text{FeS})$.
4. Определите $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, если растворимость соли $2,6 \cdot 10^{-2}$ г/л.
5. $\text{PP}(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию ионов Mg^{2+} (г/л) в насыщенном растворе соли.
6. Растворимость Ag_2SO_4 равна $2,7 \cdot 10^{-2}$ М. Определите $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$.
7. Определите концентрацию ионов Ba^{2+} (г/л) в насыщенном растворе $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$. $\text{PP}(\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2) = 3,2 \cdot 10^{-5}$.
8. $\text{PP}(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 6,25 \cdot 10^{-8}$. Найдите растворимость соли в г/л.
9. Концентрация ионов F^- в насыщенном растворе CaF_2 равна $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найдите $\text{PP}(\text{CaF}_2)$.
10. $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 4,9 \cdot 10^{-9}$. Найдите растворимость CaCO_3 в г/л.
11. К 20 мл 0,02 н раствора BaCl_2 прибавили 20 мл 0,001 М раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выпадет ли осадок, если $\text{PP}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 4,1 \cdot 10^{-6}$?
12. Выпадет ли осадок, если к 20 мл 0,01 н раствора AgNO_3 прибавить 20 мл 0,01 М раствора NaCl ? $\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$.
13. Выпадет ли осадок при смешивании равных объёмов 0,01 н растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,0 \cdot 10^{-7}$.

Глава 2

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

2.1. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Растворы (расплавы) веществ, проводящие электрический ток, называют **электролитами**. Растворы электролитов в равных молярных концентрациях с растворами неэлектролитов показывают большее осмотическое давление, большее понижение давления пара и температуры замерзания, большее повышение температуры кипения.

Подобное поведение электролитов объяснил шведский физикохимик **Аррениус**. Он **предложил теорию электролитической диссоциации**, согласно которой молекулы растворенных веществ в водных растворах электролитов в большей или меньшей степени диссоциируют (распадаются) на самостоятельные заряженные частицы - ионы.

Каждый электролит образует при диссоциации два рода ионов: положительно заряженные - **катионы** и отрицательно заряженные - **анионы**. Заряд иона соответствует его валентности. Во всех случаях диссоциации электролита сумма зарядов катионов равна сумме зарядов анионов. Поэтому раствор в целом электронейтрален. Электролитическая диссоциация - обратимый процесс. Следовательно, в растворе электролита, наряду с ионами, имеются и нераспавшиеся молекулы.

Из изложенного следует, что диссоциация электролита увеличивает общее число частиц в растворе в сравнении с неэлектролитом. Поэтому, если учитывать как самостоятельные частицы не только молекулы, но и ионы, то становится понятным, почему повышение осмотического давления, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора электролита оказываются значительно больше, чем у раствора неэлектролита с такой же молярной концентрацией.

Согласно современным представлениям, электролитическая диссоциация происходит в результате взаимодействия ионов или полярных молекул вещества с полярными молекулами растворителя (рис. 2.1). При этом образуются сольваты (в водных растворах - гидраты) ионов (рис. 2.2). Соответствующий процесс сопровождается выделением энергии. Образование сольватов (гидратов) является основной причиной диссоциации электролитов на ионы.

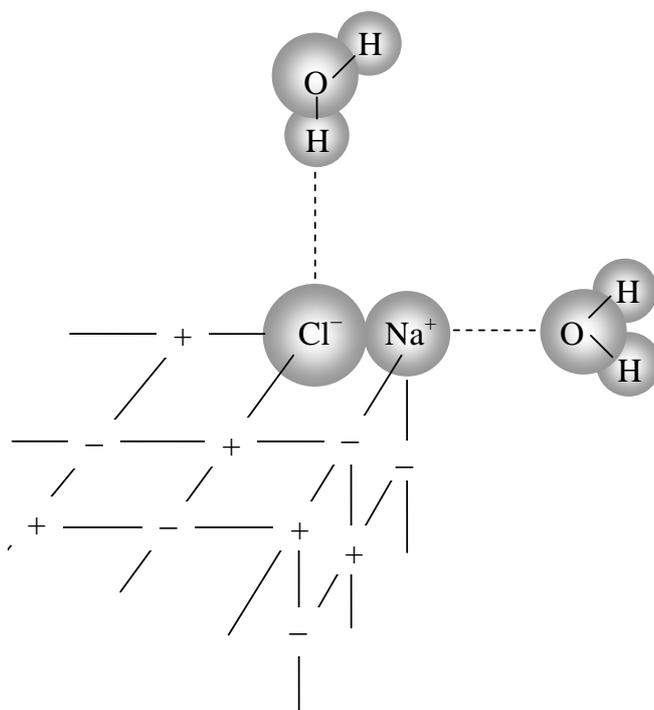


Рис. 2.1. Взаимодействие ионов NaCl с полярными молекулами H₂O

Природа превращений растворенного вещества в растворе самым тесным образом зависит от химических свойств этого вещества и растворителя. Растворитель, принимая непосредственное участие в химических превращениях растворенного вещества, оказывает влияние на механизм и глубину превращения последнего. Так, для того, чтобы разорвать связь между катионами и анионами в 1 моле, например NaCl, надо затратить 800 кДж. Откуда же берутся эти 800 кДж при растворении NaCl в воде?

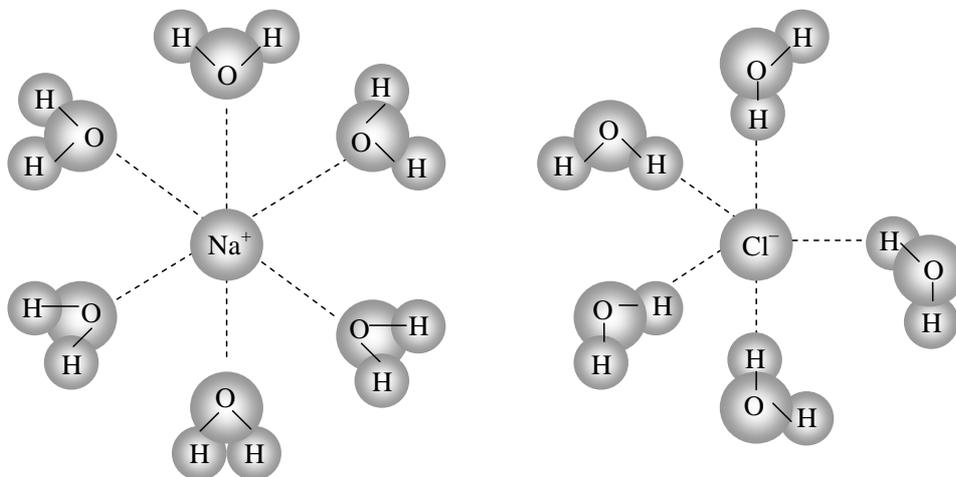
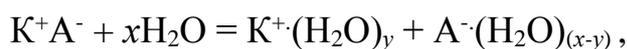


Рис. 2.2. Гидратированные ионы в растворе NaCl

Теплота гидратации иона Na^+ равна приблизительно 425 кДж/ моль, а иона Cl^- - приблизительно 350 кДж/моль. В сумме это составляет 775 кДж/моль - немногим меньше энергии кристаллической решетки NaCl (800 кДж/моль). Поэтому при растворении хлористого натрия в воде происходит охлаждение на 5 - 6 градусов по сравнению с ее исходной температурой.

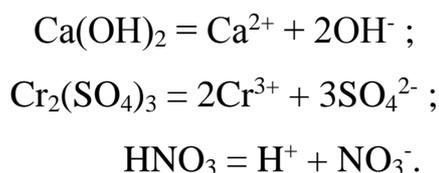
Есть вещества, образование водных растворов которых, наоборот, сопровождается выделением тепла. Например, растворение хлороводорода сопровождается довольно сильным разогреванием образующегося раствора. Действительно, энергия связи в молекуле HCl равна 1360 кДж/моль. Теплота гидратации протона равна 1100 кДж/моль, что в сумме с теплотой гидратации иона Cl^- дает общую теплоту гидратации HCl 1450 кДж/моль, а это заметно больше энергии связи H - Cl. Вот почему при образовании раствора соляной кислоты происходит заметное разогревание.

Для процесса растворения в воде соединений с ионной связью, в узлах кристаллической решетки которых находятся ионы, в общем виде можно записать:



где $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_y$ и $\text{A}^-(\text{H}_2\text{O})_{(x-y)}$ - гидратированные катионы и анионы.

На практике уравнения электролитической диссоциации обычно записывают без гидратирующих молекул воды, например:



Распаду на ионы подвергаются также и вещества, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью. В этом случае под действием полярных молекул воды происходит гетеролитический разрыв ковалентной связи: электронная пара, осуществляющая связь, целиком остается у одного из атомов. Таким образом полярная связь превращается в ионную, и молекула диссоциирует на гидратированные ионы.

2.2. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Согласно теории электролитической диссоциации, в растворах распадается на ионы только часть молекул электролита. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул называется **степенью электролитической диссоциации α** . Например, если в 1 л раствора содержится 0,05 моль азотистой кислоты HNO_2 и из них 0,001 моль диссоциирует на ионы, то степень диссоциации при этом составит: $\alpha = 0,001/0,05 = 0,02$ или 2 %.

Степень электролитической диссоциации электролита может быть определена различными методами: по электропроводности раствора, по понижению температуры его замерзания и т. д. При одинаковых условиях (одни и те же растворитель, концентрация раствора, температура, присутствие или отсутствие электролита с одноименным ионом) разные электролиты имеют различную степень диссоциации, зависящую от природы самого электролита.

По способности к диссоциации все электролиты делят на слабые и сильные. **Слабые электролиты** в растворах содержатся как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. **Сильные электролиты** в растворе диссоциируют практически полностью. Принимают, что для слабых электролитов $\alpha < 2 \%$, для сильных – $\alpha > 30 \%$.

С разбавлением раствора степень электролитической диссоциации слабого электролита увеличивается и, наоборот, при повышении концентрации - уменьшается. Степень диссоциации электролита зависит от температуры: с повышением температуры она увеличивается для электролитов, диссоциация которых сопровождается поглощением теплоты, и уменьшается для электролитов, диссоциация которых сопровождается выделением теплоты.

На степень диссоциации электролита существенное влияние оказывает прибавление к его раствору сильного электролита с одноименным ионом. Например, к водному раствору плавиковой кислоты, в незначительной степени диссоциирующей по уравнению $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$, прильем соляную кислоту HCl . Концентрация ионов водорода, являющихся одним из продуктов диссоциации HCl , сильно увеличится. Вследствие этого равновесие обратимого процесса диссоциации плавиковой кислоты сместится в сторону образования недиссоциированных молекул HF , степень ее диссоциации при этом понизится. Подобным же образом будут действовать и растворимые в воде соли плавиковой кислоты. При добавлении последних в растворе значительно возрастает концентрация анионов F^- , что также уменьшает степень диссоциации HF . Таким образом, **степень электролитической диссоциации слабого электролита значительно понижается при добавлении к его раствору сильного электролита с одноименным ионом.**

Диссоциация молекул слабых электролитов на ионы в растворах протекает как обратимый процесс. Например, диссоциация уксусной кислоты выражается уравнением $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Как и во всяком обратимом процессе, в данном случае устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами кислоты CH_3COOH и ионами H^+ , CH_3COO^- . Выразим в общем виде константу данного химического равновесия, обозначив ее K_d :

$$K_d = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})} . \quad (2.1)$$

K_d в выражении (6.1) называется константой электролитической диссоциации. Величина константы характеризует силу кислот и оснований. Чем она больше, тем сильнее электролит. Например, азотистая кислота сильнее уксусной ($K_d(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

Основываясь на законе действия масс, можно вывести уравнение, связывающее константу диссоциации слабого электролита со степенью его диссоциации. Так, если молярная концентрация уксусной кислоты равна C , а степень диссоциации составляет величину α , то концентрация каждого из ионов, образующихся при диссоциации, будет равна αC , а концентрация недиссоциированных молекул $\text{CH}_3\text{COOH} - (1 - \alpha)C$. Тогда выражение для константы диссоциации можно записать в следующем виде:

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} . \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) выражает **закон разбавления Оствальда**, справедливый для растворов слабых бинарных электролитов, из одной молекулы которых при диссоциации образуется два иона. Это уравнение связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита. В несильно разбавленных растворах слабых электролитов степень диссоциации очень мала, поэтому величину $(1 - \alpha)$ можно принять равной единице. Тогда предыдущая формула принимает более простой вид:

$$K_d = C\alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} . \quad (2.3)$$

В соответствии с полученным выражением (2.3), закон разбавления Оствальда

формулируется так: **степень электролитической диссоциации слабых бинарных электролитов обратно пропорциональна корню квадратному из их концентрации.** Закон разбавления позволяет вычислять степень диссоциации при различных концентрациях, если известна константа диссоциации электролита. Наоборот, определив степень диссоциации при какой-нибудь концентрации, несложно рассчитать константу диссоциации.

Константа диссоциации слабого электролита - величина постоянная и практически не зависит от концентрации раствора, а зависит только от температуры. Степень же диссоциации зависит от концентрации. С разбавлением раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается. Константа электролитической диссоциации дает более общую характеристику электролита, чем степень диссоциации. Сильные электролиты не подчиняются этому закону. Для них K_d с увеличением концентрации непрерывно возрастает.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,05н растворе уксусной кислоты, если $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$.
2. Вычислите концентрацию ионов H^+ в растворе угольной кислоты, если $K_{d1}=3 \cdot 10^{-7}$, а степень диссоциации по первой ступени $\alpha=1,74 \%$.
3. Вычислите K_d муравьиной кислоты, если степень её диссоциации в 0,2М растворе $\alpha=3,2 \%$.
4. Вычислите степень диссоциации синильной кислоты HCN в 0,05н растворе, если $K_d=7,2 \cdot 10^{-10}$.
5. Вычислите концентрацию ионов OH^- в растворе гидроксида аммония, если его молярная концентрация 0,02 моль/л, а $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$.
6. Вычислите степень диссоциации гидроксида аммония в растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/л, если $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$.

2.3. АКТИВНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ИОНОВ

Даже в умеренно концентрированном растворе сильного электролита ионы находятся на таких достаточно близких расстояниях, что электростатическое взаимодействие оказывает заметное влияние на характер их движения. Одноименно заряженные ионы взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные - взаимно притягиваются. В результате в растворе вокруг ионов создается «атмосфера» из частиц с противоположным зарядом. Эта атмосфера замедляет движение ионов в растворе, что ведет к уменьшению электропроводности раствора и создает впечатление неполной диссоциации электролита. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее электростатическое взаимодействие ионов, тем меньше скорость передвижения их в электрическом поле и тем меньше будет электропроводность раствора.

Аналогичным образом межйонные силы влияют и на другие свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов. Повышение концентрации раствора приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы частичное соединение ионов в молекулы, т. е. уменьшает степень диссоциации. Поэтому, измеряя электропроводность, определяют лишь кажущуюся степень диссоциации. Так, например, степень диссоциации в 0,1 н растворе HCl, вычисленная по электропроводности, составляет 84 % от действительной, которая наблюдалась бы в этом растворе при отсутствии взаимодействия ионов друг с другом.

Для учета влияния электростатического взаимодействия ионов на химические и физические свойства растворов сильных электролитов, истинную концентрацию ионов C заменяют активностью a —условной эффективной концентрацией. **Активность выражает концентрацию ионов в растворе данного электролита с учетом влияния взаимодействия ионов, гидратации и других эффектов.** Между активностью и действительной концентрацией ионов существует зависимость:

$$a = fC,$$

где f – коэффициент активности, учитывающий взаимодействие ионов в растворе электролита.

Коэффициент активности обычно меньше единицы. В очень разбавленных растворах сильных электролитов ($C < 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) коэффициент активности принимают равным единице. В этом случае $a = C$.

Коэффициент активности данного иона в растворе, содержащем несколько различных видов ионов, зависит от концентраций и зарядов всех ионов. Мерой межионного взаимодействия между всеми ионами является **ионная сила раствора**. Ионной силой раствора называется величина μ , численно равная полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$\mu = \frac{1}{2}(z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2 + z_3^2 C_3 + \dots),$$

где z - заряд иона.

Например, для раствора, содержащего в 1 л 0,01 моль CaCl_2 и 0,1 моль Na_2SO_4 , ионная сила $\mu = 1/2(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$.

По величине ионной силы раствора можно рассчитать коэффициент активности иона: $\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu}$. Коэффициент активности с увеличением ионной силы раствора уменьшается. В растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности ионов равны между собой.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите ионную силу μ для 0,01М раствора сульфата калия.
2. Вычислите коэффициент активности f для ионов Fe^{3+} в 0,01М растворе хлорида железа (III).
3. Вычислите активную концентрацию ионов OH^- в 0,05н растворе КОН.
4. Рассчитайте активность ионов OH^- в 0,02 М растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
5. Вычислите активные концентрации ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- в растворе, содержащем в 1 литре 2г MgCl_2 и 5г MgSO_4 .

2.4. СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ

Выше отмечено, если в растворе электролита коэффициент активности $f < 1$, то на движение ионов оказывает влияние их электростатическое взаимодействие. В этом случае во все уравнения на основе закона действующих масс, включая выражение произведения растворимости, вместо концентрации надо подставлять меньшую по величине активность.

Произведем соответствующую замену на примере минерала кальцита, состав которого соответствует химической формуле малорастворимого карбоната кальция CaCO_3 :



$$\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-}) = f(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}).$$

Преобразуем полученное выражение произведения растворимости кальцита:

$$C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\text{ПР}(\text{CaCO}_3)}{f(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{CO}_3^{2-})}. \quad (2.4)$$

Числитель дроби в правой части выражения (6.4) является постоянной величиной, зависящей только от температуры. Знаменатель же этого отношения уменьшается с ростом ионной силы раствора. В свою очередь, ионная сила раствора растет при добавлении любого сильного электролита. С уменьшением знаменателя будет расти правая часть анализируемого выражения и, соответственно, вырастет произведение молярных концентраций ионов, образующихся при диссоциации кальцита в насыщенном растворе. Последнее означает рост растворимости труднорастворимого вещества при введении в его раствор каких-либо сильных электролитов. Явление носит название «**солевой эффект**».

Одним из наиболее важных природных равновесий с участием кальцита является образование твердого CaCO_3 в морской воде. Равновесие между твердым CaCO_3 и ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} , находящимися в океанической воде,

имеет важное значение для развития многих морских организмов и формирования отложений на морском дне. Произведение растворимости CaCO_3 в морской воде при $20\text{ }^\circ\text{C}$ имеет величину $6,0 \cdot 10^{-7}$, тогда как в пресной воде при этой температуре оно составляет $2,8 \cdot 10^{-9}$. Равновесие растворения CaCO_3 в морской воде смещено в сторону большей растворимости из-за влияния других ионов (солевой эффект), присутствующих в воде. Более чем 100-кратное увеличение растворимости CaCO_3 в морской воде обусловлено межйонным взаимодействием в водной среде с высокой концентрацией ионов.

На глубинах до 1 км океан пересыщен карбонатом кальция. Это означает, что ионное произведение $C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{CO}_3^{2-})$ больше произведения растворимости CaCO_3 . Однако скорость удаления CaCO_3 в результате осаждения или образования раковин и скелетных тканей морских организмов очень невелика. На больших глубинах, где концентрация Ca^{2+} снижается, океаническая вода оказывается ненасыщенной в отношении CaCO_3 . После гибели морских организмов их карбонатные скелеты, образовавшиеся вблизи поверхности, опускаются на глубину и растворяются там. На глубинах, превышающих 3 - 4 км, в отложениях морского дна содержится очень мало CaCO_3 .

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Во сколько раз изменится растворимость карбоната кальция в воде по сравнению с растворимостью его в 0,1 н растворе хлорида калия?
2. Рассчитайте растворимость оксалата кальция CaC_2O_4 (в моль/л) в 0,1 н растворе хлорида калия, если $\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.
3. Рассчитайте растворимость PbCO_3 (в г/л) в 0,1 н растворе хлорида натрия, если $\text{ПР}(\text{PbCO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-14}$.
4. Вычислите растворимость йодида серебра (в г/л) в 0,5 М растворе нитрата калия, если $\text{ПР}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
5. Сравните растворимость $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде и 0,2М NaNO_3 . ($\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-39}$). Во сколько раз они отличаются?

Глава 3

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Протекающие в растворах электролитов реакции ионного обмена подчиняются общему правилу, сформулированному ниже:

реакции ионного обмена в растворах электролитов протекают в направлении образования наименее диссоциирующих соединений, труднорастворимых и газообразных веществ, т. е. в направлении образования:

- слабых кислот,
- слабых оснований,
- воды,
- осадков,
- газообразных (летучих) веществ.

*Молекулы этих веществ
в реакциях ионного обмена
на ионы не расписывают*

Рассмотрим соответствующие реакции более подробно с учетом классификации электролитов (табл.3.1).

Таблица 3.1

Классификация электролитов

Электролиты			
сильные		слабые	
кислоты	основания	кислоты	основания
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl, HBr, HI, HClO ₃ , HMnO ₄	LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , HF, HCN, H ₂ CO ₃ , H ₃ AsO ₃ , CH ₃ COOH	Все трудно- растворимые и NH ₄ OH
Растворимые соли		H ₂ O	

Реакция соли с солью протекает, когда исходные соли растворимы, а одна из вновь образующихся выпадает в осадок. Реакция возможна и в том случае, если одна из исходных солей является труднорастворимой, но при этом вновь образующаяся соль характеризуется еще меньшей растворимостью. Реакция соли с кислотой возможна, если сильная кислота вытесняет более слабую, если образуется новая нерастворимая соль. Так, серная кислота в водном растворе является более сильным электролитом, чем большинство других кислот и поэтому вытесняет их из солей.

Ряд гидроксидов в реакциях ионного обмена проявляет как основные, так и кислотные свойства. Характер проявляемых свойств зависит от второго реагента, с которым такой гидроксид вступает в реакцию. Подобные гидроксиды называют амфотерными. К амфотерным гидроксидам относят: $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sb(OH)_3$ и некоторые другие.

3.1. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH

Вода - наиболее распространенный растворитель различных веществ. Поэтому физико-химические свойства воды имеют большое значение во многих областях экспериментальной и прикладной химии. Так, например, от содержания ионов H^+ в воде сильно зависят растворимость различных минералов, разложение химических загрязнителей в сточных водах, скорость коррозии металлических материалов, а также пригодность воды для использования в технологических процессах. Обычно вода, не содержащая растворенных веществ, рассматривается как очень слабый электролит. Тем не менее ее молекулы, хотя и в очень малой степени, диссоциируют, проявляя способность к самоионизации:



В этом процессе одна молекула воды действует как донор протона, т. е. как отдает протон, а другая – как акцептор, т. е. присоединяет протон. Обычно вместо ионов гидроксония H_3O^+ говорят об ионах водорода, и состояние динамического равновесия электролитической диссоциации воды упрощенно выражают уравнением:



Применив закон действия масс к диссоциации воды, можно записать общий вид соответствующей константы диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{H}_2\text{O})}.$$

Концентрация ионов H^+ (H_3O^+) и OH^- в воде крайне ничтожна, так как при комнатной температуре на ионы распадается только $1 \cdot 10^{-7}$ моль H_2O . Из одной молекулы воды получается один ион H^+ и один ион OH^- , поэтому концентрация водородных, а следовательно, и гидроксильных ионов в чистой воде равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Число молей в 1 л воды: $1000 : 18 = 55,5$, где 1000 г – масса 1 л H_2O ; 18 г/моль – молярная масса H_2O . Концентрация недиссоциированных молекул воды составляет $(55,5 \cdot 1 \cdot 10^{-7})$ моль/л. $1 \cdot 10^{-7}$ – весьма малая величина по сравнению с 55,5. Поэтому концентрация недиссоциированных молекул воды может быть принята равной 55,5 моль/л. Тогда

$$C(\text{H}^+) \cdot C(\text{OH}^-) = K_{\text{д}} \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Константа $K_{\text{H}_2\text{O}}$ называется ионным произведением воды. Для фиксированной температуры она строго постоянна и при 22°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Поскольку величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ постоянна, то $C(\text{H}^+)$ и $C(\text{OH}^-)$ в водных растворах обратно пропорциональны друг другу. Любое повышение концентрации одного из этих ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации другого, и наоборот.

Хотя концентрации ионов водорода или гидроксильных групп могут быть очень малыми, в водных растворах они не бывают равными нулю, так

как произведение их всегда постоянно и не равно нулю. Следовательно, в водных растворах кислот присутствуют не только ионы H^+ , но и ионы OH^- , а в щелочной среде вместе с ионами OH^- содержатся и ионы H^+ .

Ионное произведение воды позволяет по заданной концентрации H^+ найти концентрацию OH^- , и наоборот.

Пример. Определить концентрацию водородных ионов в 0,01 М растворе КОН.

Решение. КОН – сильный электролит. При полной диссоциации из каждой молекулы КОН образуется один ион OH^- . В 1 л раствора из 0,01 моль КОН образуется 0,01 моль ионов OH^- . Следовательно:

$$C(H^+) = \frac{K_{H_2O}}{C(OH^-)} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

На практике принято реакцию водных растворов характеризовать концентрацией ионов водорода. Раствор имеет нейтральную реакцию, если в нем $C(H^+) = C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Если $C(H^+) > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, раствор имеет кислую реакцию. Кислотность раствора тем выше, чем больше концентрация ионов водорода. Раствор, в котором $C(H^+) < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, имеет щелочную реакцию. Концентрацию ионов H^+ в водных растворах удобно выражать при помощи **водородного показателя рН**, который определяется как отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $pH = -\lg C(H^+)$. Соответственно отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов называется гидроксильным показателем и обозначается pOH : $pOH = -\lg C(OH^-)$.

Из уравнения $C(H^+) \cdot C(OH^-) = 1 \cdot 10^{-14}$ следует: $pH + pOH = 14$.

В нейтральном растворе $pH = 7$; в кислом $pH < 7$; в щелочном $pH > 7$.

Причем выделяют сильно- и слабокислую среду, а также сильно- и слабощелочную:

$$pH = \overbrace{1, 2, 3}^{\text{сильнокислая}}, \underbrace{4, 5, 6}_{\text{слабокислая}}, \overbrace{7}^{\text{нейтральная}}, \underbrace{8, 9, 10}_{\text{слабощелочная}}, \overbrace{11, 12, 13, 14}^{\text{сильнощелочная}}.$$

Для количественного определения рН существуют различные способы. Например, с этой целью используются специальные приборы, называемые рН-метрами. Однако простейшим способом оценки рН является использование кислотно-основных индикаторов. Индикатор представляет собой вещество органического происхождения, способное менять окраску в зависимости от рН среды. Если известно значение рН, при котором индикатор переходит из одной окрашенной формы в другую, то по наблюдаемой окраске раствора можно судить о том, выше или ниже его рН, чем рН перехода окраски данного индикатора. Например, лакмус, один из наиболее распространенных индикаторов, изменяет окраску при рН, близком к 7. Однако изменение окраски лакмуса происходит не очень резко. Красный цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 5 или ниже, а синий цвет лакмус имеет при рН, приблизительно равном 8,2 или выше.

Таблица 3.2

**Цвет распространенных кислотно-основных индикаторов
в различной среде**

Индикатор	Цвет индикатора в зависимости от рН среды
Лакмус	рН<5,0 (красный) [фиолетовый] рН>8,0 (синий)
Фенолфталеин	рН<8,0 (бесцветный) [бледно-малиновый] рН>9,8 (малиновый)
Метилловый оранжевый	рН<3,1 (красный) [оранжевый] рН>4,4 (желтый)

Существуют другие индикаторы, изменяющие окраску при значениях рН между 1 и 14. Наиболее распространенные из них представлены в табл. 3.2. Из этой таблицы следует, что, например, метилловый оранжевый изменяет окраску в интервале рН от 3,1 до 4,4. При рН ниже 3,1 он имеет красную окраску. В растворах с рН в интервале от 3,1 до 4,4 метилловый оранжевый

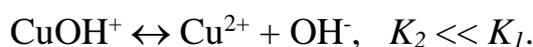
постепенно переходит в свою основную форму, имеющую желтую окраску. Когда рН достигает 4,4, переход в основную форму полностью завершается и раствор приобретает желтую окраску. Для приблизительной оценки рН растворов часто пользуются полосками бумаги, пропитанными различными индикаторами, к которым прилагается цветная шкала сравнения.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитайте рН раствора соляной кислоты с концентрацией 0,005 М.
2. Рассчитайте рН раствора гидроксида натрия с концентрацией 10^{-3} н.
3. Вычислите рН раствора уксусной кислоты, если $c=0,1$ М, $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$.
4. Вычислите рН 0,02 н раствора гидроксида аммония, если $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$.
5. Вычислите рН одномолярного раствора гидроксида калия с учетом активности ионов.
6. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 5 мл 0,1 М раствора КОН и 45 мл воды.
7. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 40 мл 0,01 М раствора азотной кислоты и 60 мл 0,02 М раствора соляной кислоты
7. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 5 мл 0,01 М раствора гидроксида калия и 65 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия.
8. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 50 мл 0,01 М раствора гидроксида натрия и 55 мл 0,01 М раствора соляной кислоты.
9. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 55 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия и 50 мл 0,02 М раствора соляной кислоты.
10. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 55 мл 0,02 М раствора гидроксида натрия и 50 мл 0,02 М раствора соляной кислоты с учетом активности ионов.
11. Рассчитайте рН раствора, полученного смешиванием 100 мл воды и 100 мл (н.у.) хлороводорода.

3.2. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Природная вода не является нейтральной средой и характеризуется значением pH, отличным от 7. В отношении многих веществ вода может выступать не только как растворитель, но и как активный реагент, вызывающий химическое взаимодействие обменного характера, если ионы, образующиеся при диссоциации этих веществ, являются остатками слабых электролитов. Поясним механизм этого явления, рассмотрев процесс ступенчатой диссоциации какого-либо слабого электролита, например $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



Первое из двух записанных равновесий характеризуется константой равновесия K_1 . Величина этой константы намного меньше единицы, так как речь идет о слабом электролите. Следовательно, концентрация образующихся ионов CuOH^+ и OH^- очень мала. Еще меньше ионов образуется за счет второй ступени диссоциации слабого электролита, так как $K_2 \ll K_1$ (отщепление иона OH^- от положительно заряженного иона CuOH^+ требует больших энергетических затрат, чем отщепление от нейтральной молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Поэтому, если в воде растворить сильный электролит, образующий при диссоциации ионы Cu^{2+} , в соответствии с принципом Ле Шателье произойдет смещение анализируемых равновесий в левую сторону. При этом связывание ионов OH^- вызовет и смещение равновесия диссоциации воды, что приведет к накоплению ионов H^+ и изменению характера среды в растворе:



Процессы, рассмотренные выше, объединяют под названием «гидролиз». В общем случае гидролизом называют взаимодействие ионов растворенного вещества с ионами H^+ или OH^- молекул воды, ведущее к об-

разованию малодиссоциирующих соединений и изменению рН раствора. Явление гидролиза, вызывающее изменение характера среды, распространено в природе (табл. 3.3). **Необходимо помнить, что гидролизу подвергаются только те соли, которые содержат хотя бы один ион – остаток слабого электролита.** Только в этом случае возможно образование малодиссоциированных ионов (молекул) кислоты или основания.

3.2.1. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой

После растворения и диссоциации соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например, CuSO_4 , в растворе устанавливается равновесие с участием ионов Cu^{2+} (остаток слабого электролита $\text{Cu}(\text{OH})_2$) и молекул H_2O :



Таблица 3.3

Гидролиз в природных водных системах

Водная система	Среднее значение рН
Рудничные воды колчеданных месторождений	1 - 2
Воды торфяных болот	4
Грунтовые воды (питьевые)	6,5 – 8,0
Морская вода	8,2 – 8,5
Насыщенный раствор известняка, мела (CaCO_3)	10,0

В результате гидролиза ионы OH^- частично связываются, а ионы H^+ накапливаются (уравнение (3.3)). В растворе становится больше ионов водорода, чем гидроксильных групп. Среда приобретает кислый характер: $\text{pH} < 7$.

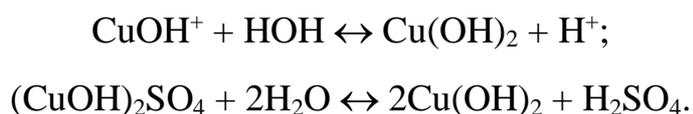
Отметим последовательность действий при анализе процесса гидролиза той или иной соли. Сначала следует определить, содержит ли соль ион – остаток слабого электролита. Например, при растворении NaCl образуются ионы Na^+ и Cl^- , соответствующие сильным электролитам – основанию NaOH и кислоте HCl. Подобные соли гидролизу не подвергаются.

В том случае, если соль содержит ион – остаток слабого электролита, гидролиз протекать будет. Причем суть процесса выражают составлением молекулярного и ионного уравнений гидролиза. Удобнее, сделав заготовку молекулярного уравнения, начать с ионной формы взаимодействия. При этом можно воспользоваться соответствующими правилами.

Для составления ионного уравнения гидролиза по катиону необходимо (см. уравнение (3.3)):

1. Выписать катион слабого основания.
2. Прибавить одну молекулу воды.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулу соединения, образованного катионом слабого основания и группой OH^- из воды.
5. Прибавить оставшийся от воды ион H^+ .

При составлении ионного уравнения гидролиза к одному катиону слабого основания прибавляем только одну молекулу воды. Это связано с тем, что при обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени: один ион – остаток слабого электролита взаимодействует с одной молекулой воды. При повышении температуры или сильном разведении раствора возможны следующие ступени гидролиза до образования молекул слабого электролита:



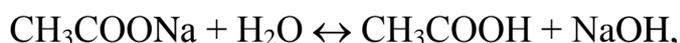
В уравнениях гидролиза ставится знак равновесия, так как гидролиз солей обратим. Например, если в результате гидролиза накапливаются ионы H^+ , добавление к раствору соли какой-либо сильной кислоты вызовет смещение равновесия в сторону исходных негидролизированных ионов соли.

Для составления молекулярного уравнения гидролиза необходимо (смотри уравнение (3.4)):

1. Выписать формулу соли.
2. Прибавить воду.
3. Поставить знак равновесия.
4. Записать формулы веществ, образованных катионами в правой части ионного уравнения и анионом исходной соли.
5. В случае необходимости – уравнять.

3.2.2. Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой

Примером соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, является ацетат натрия CH_3COONa . При растворении в воде эта соль диссоциирует на ионы Na^+ и CH_3COO^- . Ацетат-ион является остатком слабой уксусной кислоты, следовательно, исходная соль будет подвергаться гидролизу. Для составления молекулярного и ионного уравнений гидролиза можно воспользоваться правилами, подобными тем, что были рассмотрены выше для гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:



Ионы CH_3COO^- , взаимодействуя с ионами H^+ воды, образуют молекулы слабодиссоциированной уксусной кислоты. Ионы же Na^+ не связываются ионами OH^- , так как $NaOH$ – сильный электролит. Уменьшение в растворе

числа ионов H^+ нарушает равновесие между молекулами воды и ее ионами, вызывая диссоциацию дополнительного количества молекул воды. Вновь образующиеся ионы H^+ в свою очередь связываются ионами CH_3COO^- в молекулы CH_3COOH , а свободные ионы OH^- накапливаются в растворе. Избыток ионов гидроксила создает щелочную среду: $\text{pH} > 7$.

3.2.3. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой

Примером соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, служит фторид аммония NH_4F , гидролизующийся следующим образом:

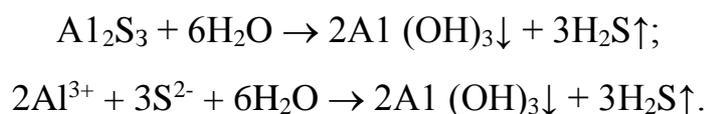


При гидролизе фторида аммония одновременно связываются ионы H^+ и OH^- , т. е. образуются два слабых электролита - слабая кислота и слабое основание. Характер среды в подобных случаях зависит от относительной силы образующихся кислоты и основания. При численном равенстве констант диссоциации основания и кислоты среда будет нейтральной. Если константа диссоциации кислоты превышает константу диссоциации основания, то раствор соли будет слабокислым и, наоборот, раствор будет иметь слабощелочную реакцию, если константа диссоциации основания больше константы диссоциации кислоты.

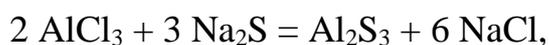
3.2.4. Полный гидролиз

Возможен случай протекания гидролиза по всем возможным ступеням до полного разложения соли. Это происходит при гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, когда получающиеся кислота

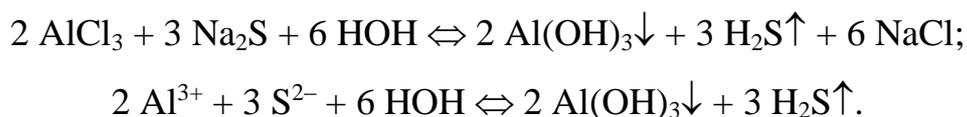
и основание очень слабые, к тому же летучие или труднорастворимые. Такие соли отмечены прочерком в таблице растворимости. Они могут быть получены только сухим путем. При контакте с водой эти соли необратимо разлагаются, так как протекает полный гидролиз. В результате полного гидролиза образуются осадок слабого основания и молекулы слабой кислоты. Например, взаимодействие Al_2S_3 (в таблице растворимости данная соль отмечена прочерком) с водой протекает следующим образом:



Если взять растворы растворимых солей алюминия (например, $AlCl_3$) и сульфидов (например, Na_2S), то в каждый из растворов гидролизован I ступен, что доказывается изменением окраски индикатора. Если слить оба эти раствора, то должна произойти реакция ионного обмена:



но в водном растворе соль Al_2S_3 существовать не может – она сразу разлагается, что видно по выпавшему белому осадку гидроксида алюминия. Сложив одновременно протекающие две стадии взаимодействия хлорида алюминия и сульфида натрия, получим:



Такая реакция называется *совместным гидролизом*.

3.2.5. Количественные аспекты гидролиза

Для количественной характеристики процесса гидролиза используют две величины – **степень гидролиза** и константу гидролиза.

Отношение концентрации гидролизованной части молекул к общей концентрации соли в растворе называют степенью гидролиза:

$$h = C_{\text{гидр.}} / C_{\text{общ.}}$$

где h – степень гидролиза; $C_{\text{гидр.}}$ – концентрация гидролизированных молекул соли; $C_{\text{общ.}}$ – общая концентрация соли в растворе.

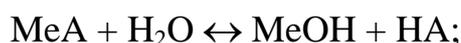
Степень гидролиза соли зависит от нескольких факторов:

1) от константы диссоциации кислоты или основания, образующихся в процессе гидролиза. Чем меньше константа диссоциации, тем больше степень гидролиза;

2) от температуры. При нагревании раствора гидролиз усиливается, так как увеличивается степень диссоциации воды;

3) для солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, а также сильными основаниями и слабыми кислотами, степень гидролиза также возрастает при разбавлении раствора.

Запишем в общем виде уравнение реакции гидролиза соли MeA, образованной слабым основанием MeOH и слабой кислотой HA:



Константа равновесия для гидролиза рассматриваемой соли имеет вид:

$$K = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-) \cdot C(\text{H}_2\text{O})}. \quad (3.5)$$

Для разбавленного раствора можно принять, что молярная концентрация воды в результате реакции гидролиза практически не меняется и имеет почти то же значение, что и для чистой воды, а именно 55,5 моль/л. Объединяя в уравнении (3.5) две постоянные величины K и $C(\text{H}_2\text{O})$ в одну – константу гидролиза $K_{\text{гидр}}$ получим:

$$K_{\text{гидр}} = K \cdot C(\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{MeOH}) \cdot C(\text{HA})}{C(\text{Me}^+) \cdot C(\text{A}^-)}. \quad (3.6)$$

Константа гидролиза зависит от температуры и природы растворенной соли, но в области больших разбавлений практически не зависит от концентрации. Константа гидролиза показывает, насколько велика концентрация

молекул слабого основания и молекул слабой кислоты в сравнении с концентрацией соответствующих катионов и анионов после установления равновесия гидролиза.

Умножим в равенстве (3.6) числитель и знаменатель дроби на величину $C(H^+) \cdot C(OH^-)$:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{C(M) \cdot C(МеОС(НА)) \cdot C(H^+) \cdot C(OH^-)}{C(Ме^+) \cdot C(A^-) \cdot C(H^+) \cdot C(OH^-)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{МеOH} \cdot K_{НА}}.$$

Следовательно, константа гидролиза соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, равна ионному произведению воды, деленному на произведение констант диссоциации кислоты и основания. Чем слабее основание или кислота, катион и анион которых входят в состав соли, тем в большей степени соль будет подвергаться гидролизу, тем больше будет значение соответствующей константы гидролиза.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН для 0,005 н раствора KCN, если $K_d(\text{HCN}) = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

2. Вычислите константы гидролиза по первой и второй ступеням для CuCl_2 , если $K_{d1}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$, $K_{d2}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,4 \cdot 10^{-7}$.

3. Вычислите константу гидролиза Li_3PO_4 , по первой, второй и третьей ступеням, если $K_{d1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{d2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_{d3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

4. Вычислите степень гидролиза и рН для 0,05 М раствора ацетата натрия, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

5. Вычислите константу гидролиза ацетата аммония, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

3.3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферными называют растворы, рН которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор – это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

Рассмотрим, на чем основано буферное действие таких систем, т.е. их способность стабилизировать на определенном уровне концентрации ионов водорода и рН раствора при добавлении воды или небольших количеств кислоты и щелочи.

Константа электролитической диссоциации уксусной кислоты при 25 °С

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1,75 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{откуда } C(\text{H}^+) = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH})}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Так как в случае чистой кислоты концентрация ионов водорода будет равна концентрации ацетат-ионов, а равновесная концентрация уксусной кислоты практически равна ее общей концентрации, то для 0,1 н

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0,1 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,88.$$

Пусть теперь к 0,1 н CH_3COOH добавлен ацетат натрия (изменением объема пренебрегаем) так, чтобы его концентрация в растворе стала равной 0,1 моль/л. Общая концентрация ацетат-ионов теперь станет равной $0,1 + 1,32 \cdot 10^{-3}$, т. е. $\approx 0,1$ моль/л. Концентрация ионов водорода в буферном растворе равна

$$[H^+] = \frac{0,1}{0,1} 1,75 \cdot 10^{-5} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

водородный показатель

$$pH = -\lg(1,75 \cdot 10^{-5}) = -4,7570 \approx 4,76.$$

Посмотрим теперь, как изменится концентрация ионов водорода и pH раствора после добавления в него сильной кислоты, например HCl, в количестве 0,05 моль/л (пренебрегаем небольшим добавлением раствора). Если бы такое добавление HCl было сделано к чистой воде, то концентрация ионов водорода в ней увеличилась бы с 10^{-7} до 0,05 моль/л (в 500 000 раз!), а pH снизился с 7,00 до 1,30 (на 5,7 единиц). Но в буферном растворе увеличение концентрации ионов водорода будет более умеренным, так как большая часть их свяжется с ацетат-ионами с образованием недиссоциированных молекул уксусной кислоты:



Благодаря этой реакции концентрация недиссоциированных молекул CH₃COOH возрастет на 0,05 моль/л и станет равной 0,15 моль/л, а концентрация ацетат-ионов снизится на 0,05 моль/л и станет равной 0,05 моль/л, концентрация же ионов водорода равна

$$[H^+] = \frac{0,15}{0,05} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

водородный показатель

$$pH = -\lg(5,25 \cdot 10^{-5}) = 4,2798 \approx 4,28.$$

Таки образом, после добавления к буферному раствору 0,05 моль/л соляной кислоты концентрация ионов водорода увеличится в три раза, а pH снизится на $4,76 - 4,28 = 0,48$.

Если произвести аналогичный расчет в общем виде, то для буферного раствора, состоящего из [HAn] моль/л слабой кислоты и [KtAn] моль/л ее соли, концентрация ионов водорода

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{[HAn] - [H^+]}{[KtAn] + [H^+]}$$

или при допущении, что $[HAn] + [H^+] \approx [HAn]$ и $[KtAn] + [H^+] \approx [KtAn]$,

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{[HAn]}{[KtAn]}, \quad (3.7)$$

Где K_{HAn} - константа электролитической диссоциации слабой кислоты.

Логарифмируя обе части уравнения и меняя знаки на обратные, приходим к уравнению для расчета pH рассматриваемого буферного раствора:

$$pH = pK_{HAn} - \lg \frac{[HAn]}{[KtAn]}, \quad (3.8)$$

где pK_{HAn} - десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабой кислоты, взятый с обратным знаком.

Выражение (3.7) называют уравнением Гендерсона-Гассельбаха. Для буферного раствора, состоящего из слабого основания KtOH и соли KtAn, имеющей с этим основанием общий катион, концентрация иона гидроксила

$$[OH^-] = K_{KtOH} \frac{[KtOH]}{[KtAn]} \quad (1.9)$$

и гидроксильный показатель

$$pOH = pK_{KtOH} - \lg \frac{[KtOH]}{[KtAn]} \quad (3.10).$$

Принимая во внимание, что $pOH = 14 - pH$,

$$pH = 14 - pK_{KtOH} + \lg \frac{[KtOH]}{[KtAn]}, \quad (3.11)$$

где pK_{KtOH} - десятичный логарифм константы электролитической диссоциации слабого основания, взятый с обратным знаком.

Из уравнений (3.7)-(3.11) следует, что концентрация ионов водорода в буферном растворе зависит не только от концентрации и константы электролитической диссоциации слабой кислоты или слабого основания, но и от концентрации соли, имеющей с кислотой общий анион или с основанием общий катион. Чем выше концентрация соли в буферных растворах типа слабая кислота – ее соль, тем меньше в них концентрация ионов водорода. При

сопоставимых молярных концентрациях кислоты и соли концентрация ионов водорода в таких растворах приближается к значению, равному константе диссоциации кислоты:

$$[H^+] = K_{HAn} \cdot \frac{[HAn]}{[KtAn]} \approx K_{HAn}.$$

В буферных растворах типа слабое основание – соль повышение концентрации соли приводит к повышению концентрации ионов водорода. Если разбавить буферный раствор водой, то в равной пропорции изменится как концентрация слабой кислоты или слабого основания, так и концентрация соли, концентрация ионов водорода в растворе изменится незначительно (только в связи с разным влиянием разбавления на степень электролитической диссоциации слабого электролита и соли). Так, при разбавлении буферного раствора 0,1 н CH_3COOH - 0,1 н CH_3COONa в 100 раз, его рН повышается только с 4,76 до 4,80.

Способность буферного раствора сохранять рН по мере прибавления сильной кислоты или щелочи приблизительно на постоянном уровне далеко не беспредельна и ограничена величиной так называемой буферной емкости B . За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения рН которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1 л раствора. Буферная емкость B может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{c}{pH_2 - pH_1}.$$

Буферная емкость раствора возрастает по мере увеличения концентрации его компонентов и приближения соотношения $\frac{[HAn]}{[KtAn]}$ или $\frac{[KtOH]}{[KtAn]}$ к единице. Общая буферная емкость артериальной крови достигает 25,3 ммоль/л; у венозной крови она несколько ниже и обычно не превышает 24,3 ммоль/л.

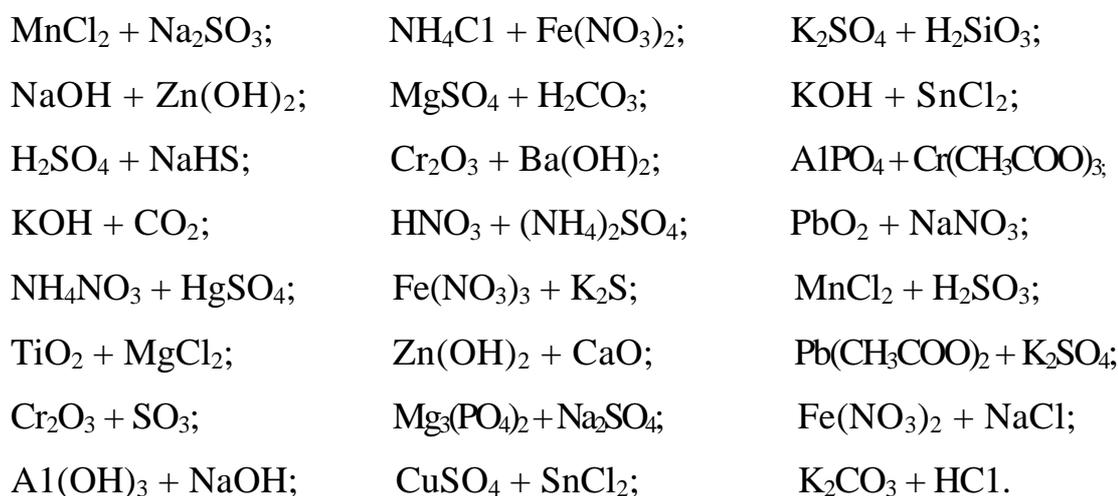
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите pH 0,005 н раствора гидроксида калия.
2. Определите pH 0,01 н раствора уксусной кислоты. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.
3. К 5 мл 0,01 М раствора KOH добавили 45 мл 0,02 М раствора NaOH. Чему равен pH полученного раствора?
4. К 40 мл 0,005 М раствора серной кислоты прилили 30 мл 0,02 н раствора гидроксида натрия. Чему равен pH полученного раствора?
5. К 15 мл 0,03 н раствора муравьиной кислоты прилили 12 мл 0,15 н раствора формиата калия. Рассчитайте pH, если $K_d(\text{HCOOH})=1,8 \cdot 10^{-4}$.
6. Вычислите pH раствора, полученного смешиванием 30 мл 0,15 н раствора уксусной кислоты и 60 мл 0,028 н раствора гидроксида натрия, если $K_d(\text{CH}_3\text{COOH})=1,8 \cdot 10^{-5}$.
7. Рассчитайте pH буферного раствора объёмом 100 мл, содержащего 5,36 г хлорида аммония и растворением и 1,7 г гидроксида аммония. $K_d(\text{NH}_4\text{OH})= 1,8 \cdot 10^{-5}$.
8. Рассчитайте величину буферной емкости фосфатного буферного раствора, если после добавления 10 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия к 20 мл этого раствора pH последнего увеличивается с 7,2 до 8,0.
9. Сколько мл 0,2 М раствора уксусной кислоты нужно добавить к 40 мл 0,1 М раствора ацетата натрия, чтобы получить раствор с pH 4?
10. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 100 мл 0,1 М раствора уксусной кислоты и 0,4 г сухого гидроксида натрия. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.
11. Рассчитайте pH раствора, полученного при сливании 150 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,2 н и 100 мл раствора натриевой щелочи с концентрацией 0,1 М. Константа диссоциации CH_3COOH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.

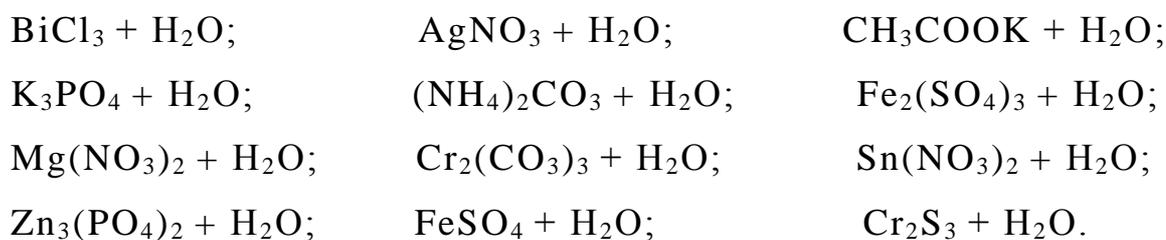
11. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием 100 мл раствора соляной кислоты молярностью 0,1 М и газообразного аммиака объемом 448 мл (н.у.). $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

12. Рассчитайте pH раствора, полученного смешиванием одинаковых объемов 0,1 М раствора фосфорной кислоты 0,1 М раствора гидроксида натрия. $K_{d1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,59 \cdot 10^{-3}$, $K_{d2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{d3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,17 \cdot 10^{-13}$.

13. Составьте молекулярные и ионные уравнения возможных реакций:



14. Составьте молекулярные и ионные уравнения возможных реакций гидролиза:



Глава 4

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

4.1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Во многих химических реакциях происходит изменение степени окисления атомов или ионов, образующих молекулы взаимодействующих веществ. Такие реакции относят к окислительно-восстановительным.

Степень окисления атома в химическом соединении - это условный заряд, которым обладал бы этот атом при полном смещении электронов, образующих химическую связь, к более электроотрицательному из взаимодействующих атомов.

Степень окисления атомов одного элемента в разных соединениях может быть различной. Когда химическая связь образована одинаковыми атомами, как, например, в молекуле H_2 , электроны распределяются между ними без преимущественного смещения к одному из них. Поэтому степень окисления каждого атома водорода в молекуле H_2 равна нулю.

Для определения степени окисления необходимо исходить из следующих положений:

1. Степень окисления атомов простых веществ равна нулю. Так, в H_2 , Cl_2 , N_2 , Al , Fe степень окисления атомов равна нулю, поскольку преимущественного смещения электронов, участвующих в образовании связи, не происходит.

2. В химических соединениях более электроотрицательным элементам приписывают отрицательные степени окисления, а менее электроотрицательным - положительные. Абсолютная величина степени окисления приблизительно соответствует валентности элемента, или числу электронных пар, обобществляемых в связях, которые образует атом.

Например, водород в химических соединениях имеет степень окисления +1. Так, в HCl водороду приписывается степень окисления +1, а хлору степень окисления -1. Для водорода возможна отрицательная степень окис-

ления -1 , когда он связан с менее электроотрицательным элементом, как, например, в гидридах щелочных металлов NaH , LiH и т. п.

3. В любой молекуле сумма положительных и отрицательных степеней окисления всех атомов равна нулю. Например, в CO_2 кислороду приписывается степень окисления -2 , поскольку он более электроотрицательный элемент. Следовательно, углероду нужно приписать степень окисления $+4$.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева позволяет найти закономерности, с помощью которых можно определять степени окисления элементов. Степени окисления элементов испытывают периодические изменения. Все щелочные металлы (главная подгруппа первой группы элементов) имеют в соединениях степень окисления $+1$. Эти металлы образуют химические связи с другими элементами, теряя один электрон. Элементы второй группы в химических соединениях находятся в состоянии окисления $+2$. В третьей группе наиболее часто встречающийся в природе элемент алюминий в соединениях всегда проявляет степень окисления $+3$.

Наиболее электроотрицательный элемент фтор проявляет степень окисления -1 . Другие неметаллы имеют отрицательные степени окисления во всех случаях, когда они связаны с менее электроотрицательным элементом. Кислород всегда встречается в состоянии окисления -2 (исключения - фторид кислорода OF_2 и перекись водорода H_2O_2 . В первом из этих соединений степень окисления кислорода $+2$, во втором, как и в других пероксидах, -1).

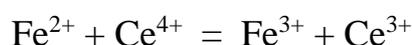
При обсуждении окислительно-восстановительных реакций принято считать вещество, понижающее степень окисления образующих его частиц, окислителем. Окислитель обладает повышенным сродством к электрону. Поскольку окислитель присоединяет электроны, он восстанавливается, т. е. уменьшает свою степень окисления.

Аналогично вещество, которое отдает электроны, т. е. повышает степень окисления образующих его атомов или ионов, называется восстановителем.

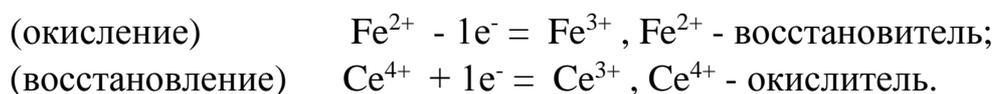
4.1.1. Составление уравнений методом окислительно-восстановительных полуреакций

В окислительно-восстановительных реакциях процессы окисления и восстановления происходят совместно: если одно вещество присоединяет электроны и тем самым восстанавливается, то другое вещество должно отдавать электроны и, следовательно, окисляться. Окисление и восстановление идут одновременно, один из этих процессов не может происходить без другого. Тем не менее удобно рассматривать каждый из них отдельно.

Например, реакцию окисления иона Fe^{2+} ионом Ce^{4+} :



можно представить как совокупность двух процессов. Один из них – окисление Fe^{2+} , другой - восстановление Ce^{4+} :



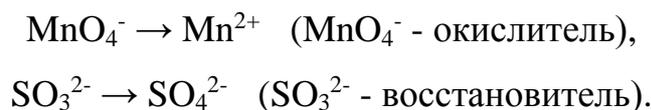
Такие уравнения, описывающие только окисление или только восстановление, называются полуреакциями. Число электронов, теряемое в полуреакции окисления, должно быть равно числу электронов, приобретаемых в полуреакции восстановления. Если это условие выполнено, при суммировании полуреакций может быть получено стехиометрически сбалансированное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

На практике для уравнивания окислительно-восстановительных реакций применяется несколько методов, различающихся уровнем сложности и количеством дополнительно подбираемых стехиометрических коэффициентов. Более часто применяется так называемый ионно-электронный метод или метод полуреакций. Суть метода заключается в том, что окислитель, восстановитель, среду реакции и продукты взаимодействия записывают в виде ионов, если они - сильные электролиты. Процессы окисления и восстановления при этом рассматривают в виде полуреакций.

В качестве примера составим уравнение реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия, протекающей в кислой среде:



Для расстановки коэффициентов в уравнении реакции (4.1) выполним следующие действия. Сначала запишем в виде схемы две полуреакции, в одной из которых участвует окислитель, а в другой - восстановитель:



Затем уравняем по отдельности каждую полуреакцию. При этом сначала уравняем число атомов, подвергающихся окислению или восстановлению, затем остальные элементы и, наконец, заряды. Если реакция проводится в кислом водном растворе, к реагентам добавляют ионы H^+ и молекулы H_2O , чтобы уравнять число атомов водорода и кислорода. Аналогично для реакции в щелочной среде при составлении полных полуреакций прибавляют OH^- и H_2O . Соответствующее правило отражено в табл. 4.1.

Таблица 4.1

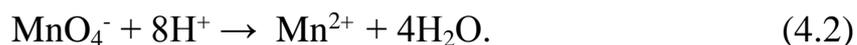
Добавление и связывание ионов кислорода при составлении полуреакций окисления – восстановления

Характер среды	Добавление ионов O^{2-}	Связывание ионов O^{2-}
Кислая	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
Нейтральная	$\text{H}_2\text{O} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$
Щелочная	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$

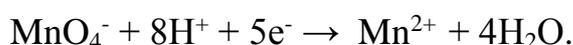
В полуреакции для перманганат-иона в обеих частях уравнения есть по одному атому марганца. Однако в левой части содержатся четыре атома кислорода, тогда как в правой части нет ни одного. Чтобы уравнять четыре атома кислорода, содержащиеся в MnO_4^- , следует ввести в число продуктов четыре молекулы H_2O :



Для того чтобы уравнять восемь атомов водорода, которые появились после предыдущей операции среди продуктов, добавим к исходным реагентам 8H^+ :



На этой стадии в обеих частях полуреакции (4.2) содержится равное число атомов каждого элемента, но необходимо уравнять и заряды. Суммарный заряд реагентов в левой части составляет $+8 + (-1) = +7$, заряд продуктов равен $+2 + 4(0) = +2$. Чтобы уравнять заряды, к левой части полуреакции (10.2) надо добавить пять электронов:

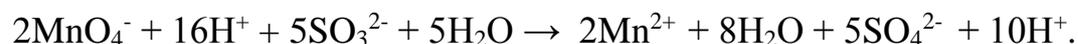
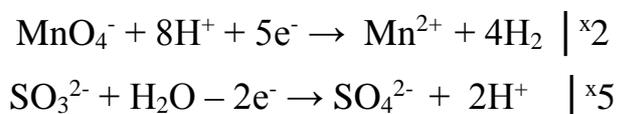


Выполнив аналогичные действия для сульфит-иона, придем к следующей полуреакции окисления:

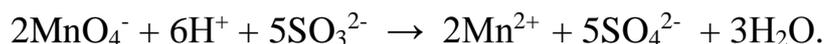


На последней стадии уравнение каждой полуреакции умножают на такой множитель, чтобы число электронов, присоединяемое в одной полуреакции, совпало с числом электронов, отдаваемых в другой полуреакции. Затем полуреакции суммируют и получают сбалансированное уравнение полной реакции.

В рассматриваемом примере полуреакцию с перманганат-ионом следует умножить на 2, а полуреакцию с сульфит-ионом умножить на 5. Полное сбалансированное уравнение представляет собой сумму полуреакций:



После сокращения в левой и правой частей суммарного уравнения ионов водорода и молекул воды получим:



Теперь запишем полное уравнение окислительно-восстановительной реакции в молекулярной форме:



Отметим, что уравнение составлено верно, если число атомов каждого химического элемента в левой и правой частях уравнения совпадают.

Метод полуреакций - не единственный метод уравнивания окислительно-восстановительных взаимодействий. Отметим другой распространенный метод, называемый методом электронного баланса. В качестве примера рассмотрим ту же реакцию перманганата калия с сульфитом натрия в кислой среде.

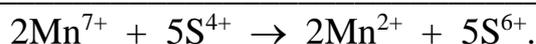
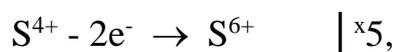
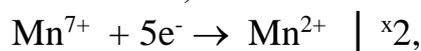
Для уравнивания реакции методом электронного баланса поступают следующим образом:

1. Определяют степень окисления каждого элемента в обеих частях уравнения для выяснения, какие элементы подвергаются окислению и восстановлению. В рассматриваемом примере степень окисления марганца изменяется от +7 в MnO_4^- до +2 в Mn^{2+} , а степень окисления серы изменяется от +4 в SO_3^{2-} до +6 в SO_4^{2-} .

2. Определяют изменение степени окисления каждого элемента при окислении или восстановлении. Эти изменения представляют в виде схемы:



3. С учетом установленных изменений степеней окисления уравнивают число присоединяемых электронов (процесс восстановления) и число отдаваемых электронов (процесс окисления):



4. После определения коэффициентов для окислителя и восстановителя методом подбора уравнивают число атомов остальных элементов.

В рассмотренном примере итоговое уравнение реакции идентично тому, что было получено методом полуреакций (ионно-электронным методом).

Однако метод полуреакций менее трудоемок в плане дополнительного уравнения ионов, сохраняющих степень окисления, и, кроме этого, позволяет подбирать среду реакции, если она заранее не известна.

Отметим, если в каждой из окислительно-восстановительных пар (в каждой из полуреакций) переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют комплементарной, если неодинаковое, - некомплементарной.

Комплементарная реакция:



Некомплементарная реакция:



Некомплементарные окислительно-восстановительные реакции обычно медленнее комплементарных, так как в случае некомплементарного взаимодействия механизм реакции более сложный, связанный с образованием промежуточных соединений.

Те реакции, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов, проходят быстро. Медленно протекают окислительно-восстановительные реакции, в которых перенос электронов осуществляется атомами или группами атомов и сопровождается их перегруппировкой, например, реакции с участием перманганат (MnO_4^-) или бихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) - ионов. Некоторые реакции по этой причине практически не идут, например, реакция с участием пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$, так как скорость ее чрезвычайно мала из-за необходимости разрушить устойчивую структуру иона ClO_4^- .

4.2. ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

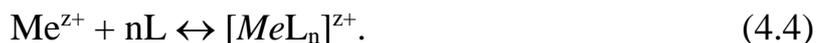
Любой контакт поверхности металла с раствором электролита сопровождается распределением зарядов в виде двойного электрического слоя. При этом возникающая разность потенциалов на границе металл - электролит определяется следующими процессами:

1. Ионизация металла с образованием положительных ионов и свободных электронов («электронный газ»):



Данный процесс обусловлен особым строением кристаллической решетки металла, в узлах которой расположены катионы, находящиеся в равновесии со свободными электронами внешних электронных оболочек.

2. Сольватация катионов при взаимодействии с молекулами L растворителя:



Суммарный процесс можно представить следующей реакцией:



Каждому из процессов (4.3) и (4.4) соответствует свой тепловой эффект. Так, диссоциация протекает с поглощением энергии U_d , а сольватация с выделением U_{solv} . Поэтому соотношение U_d / U_{solv} фактически определяет направление результирующего процесса (4.5). Например, когда $U_{\text{solv}} > U_d$, происходит переход катионов металла в раствор.

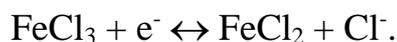
Переход катионов в раствор характерен для активных металлов, при этом раствор около поверхности металла приобретает избыточный положительный заряд, а поверхность металла - отрицательный; на границе металл - раствор возникает скачок потенциала. По мере увеличения концентрации катионов в растворе у поверхности металла выход ионов из металла уменьшается, а процесс их адсорбции из раствора интенсифицируется. При равенстве скоростей этих процессов устанавливается динамическое равновесие.

Сольватированные (гидратированные – в случае водных растворов) катионы металла в растворе и оставшиеся в кристаллической решетке электроны образуют двойной электрический слой. Изменение потенциала ϕ в этом слое суммарно складывается из скачка потенциала ψ в слое жестко ориентированных катионов у поверхности металла (так называемый адсорбционный слой) и скачка потенциала ψ' в менее упорядоченном размытом слое (так называемый диффузный слой): $\phi = \psi + \psi'$.

В противоположность рассмотренному случаю, из менее активных металлов, таких как Au, Ag, Cu, катионы в раствор практически не переходят. Для этих металлов $U_{\text{solv}} < U_{\text{d}}$. Поэтому, если, например, металлическое серебро контактирует с раствором собственной соли, преобладает переход катионов серебра из раствора на поверхность металла. В результате поверхность металла заряжается положительно, а прилегающий к ней раствор – отрицательно.

Отметим существование еще одного механизма образования скачка потенциала. Двойной электрический слой также образуется при контакте инертного металла, например, Pt с раствором, содержащим окисленную или восстановленную форму какого-либо соединения.

Так, ион Fe^{3+} в растворе FeCl_3 в отсутствие восстановителей не может проявить окислительной способности. Однако если в раствор поместить металлическую платину, то катион Fe^{3+} способен отнять от поверхности металла один электрон и восстановиться до состояния Fe^{2+} :



В результате поверхность платины приобретает положительный заряд, а прилегающий слой раствора – отрицательный за счет избытка ионов Cl^- . Возникающий положительный потенциал на платине будет тем выше, чем больше окислительная способность катиона металла в растворе. В общем случае этот потенциал определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной формы ионов в растворе и характеризует окислитель-

но-восстановительную активность системы, например: Fe^{2+} , Fe^{3+}/Pt . Такой потенциал называют окислительно-восстановительным.

Следует помнить, что во всех рассмотренных выше случаях причиной возникновения скачка потенциала является именно окислительно-восстановительный процесс на поверхности металла, погруженного в раствор электролита. Следовательно, значение этого потенциала также характеризует окислительно-восстановительные свойства системы.

Г. Нернст, изучая потенциалы различных электродных систем, установил, что величина этих потенциалов определяется следующими факторами:

- 1) природой веществ, составляющих окислительно-восстановительную систему (каждое вещество характеризуется своим значением потенциала);
- 2) соотношением между активностями (концентрациями) этих веществ;
- 3) температурой системы.

Соответствующая зависимость выражается уравнением, носящим имя автора - **Г. Нернста**:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.6)$$

где E^0 - стандартный электродный потенциал; n - число электронов, принимающих участие в электродном процессе; R - универсальная газовая постоянная; T - температура; F - постоянная Фарадея; a_{Ox} , a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм компонентов системы.

Физический смысл величины E^0 вытекает из уравнения (4.6): стандартный электродный потенциал – это потенциал системы при активности всех ее компонентов, равных единице. При выполнении данного условия $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$, получим $\lg 1 = 0$ и $E = E^0$.

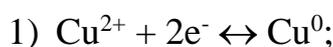
В том случае, если отдельные компоненты системы находятся в твердом состоянии или представляют собой газы, парциальное давление которых составляет одну атмосферу, их можно исключить из уравнения Нернста, так как их активности равны единице. Активности остальных компонентов следует

возвести в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнении окислительно-восстановительной реакции.

Отметим, что на практике для удобства в уравнение Нернста записывают молярные концентрации компонентов, а не их активности. Также часто постоянные величины объединяют в одну константу. Тогда для комнатной температуры (25 °C) уравнение Нернста принимает вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}.$$

Рассмотрим в качестве примера общий вид уравнения Нернста для различных систем:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C(\text{Cu}^{2+});$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{Mn}^{2+})}.$$

Часто на ход окислительно-восстановительного процесса оказывает большое влияние характер среды. Иногда влияние среды на ход окислительно-восстановительного процесса так велико, что некоторые реакции могут осуществляться только в кислой или щелочной среде.

От pH среды нередко зависит и количество электронов, присоединяемых молекулой (ионом) окислителя или отдаваемых молекулой (ионом) восстановителя. Так, например, перманганат калия KMnO_4 при диссоциации в водных растворах образует ионы MnO_4^- . Эти ионы, выступая в роли окислителя, в кислой среде восстанавливаются с образованием иона Mn^{2+} , в сильнощелочной - с образованием MnO_4^{2-} -иона, в слабощелочной и нейтральной - с образованием молекул MnO_2 .

Обычно при анализе окислительно-восстановительного процесса его разбивают на две полуреакции:

1) восстановительную, включающую ион (атом) - восстановитель, вместе со своей окисленной формой;

2) окислительную, включающую ион (атом) - окислитель, вместе со своей восстановленной формой.

Часто полуреакции включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы H^+ и OH^- среды. Любая полуреакция, являющаяся в одной окислительно-восстановительной реакции окислительной, может выступить в другой реакции в роли восстановительной.

Для решения вопроса, может ли одна полуреакция по отношению к другой полуреакции выступить в качестве восстановительной или окислительной, используют таблицу стандартных электродных потенциалов (табл. 4.2).

В табл. 4.2 каждая из окислительно-восстановительных полуреакций охарактеризована величиной стандартного электродного потенциала при 25 °С. Чем больше значение потенциала E° , тем выше окислительная способность. Окисленная форма иона (атома) в полуреакции, имеющей более высокое значение E° , может принимать электроны от восстановленной формы другого иона (атома) из полуреакции, имеющей меньшее значение E° . После перехода электронов окисленная форма иона (атома) в первой полуреакции (высшая степень окисления) превращается в восстановленную форму (низшая степень окисления), а восстановленная форма иона (атома) второй полуреакции - в окисленную. Например, ионы MnO_4^- в кислой среде ($E^\circ = 1,51 \text{ В}$) могут служить окислителями для хлорид-ионов Cl^- ($E^\circ = 1,36 \text{ В}$), превращая их в молекулы Cl_2 , переходя при этом в ионы Mn^{2+} .

Потенциалы полуреакций указывают, насколько легко окисляются или восстанавливаются соответствующие частицы. Чем более положительна величина E° для полуреакции, тем больше тенденция к протеканию этой полуреакции в том направлении, в котором она записана.

Таблица 4.2

Значения стандартных электродных потенциалов

Окислительно–восстановительная полуреакция	E^0 , В
$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{Br}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0,277
$\text{Co}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,842
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,37
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$2\text{H}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,000
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0,789
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,854
$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3,05
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,18
$\text{Na}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,28
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

К наиболее распространенным окислителям относятся галогены, кислород и такие анионы, как, например, MnO_4^- , ClO_3^- и NO_3^- , в которых центральный атом имеет высокую положительную степень окисления. В качестве окислителей иногда также используются ионы металлов с высокими положительными степенями окисления, как, например, Ce^{4+} , который легко восстанавливается до Ce^{3+} .

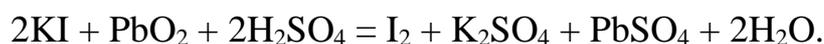
В качестве восстановителей часто используются водород H_2 и многие металлы. Растворы восстановителей трудно хранить длительное время, поскольку они взаимодействуют с присутствующим в воздухе O_2 , являющимся хорошим окислителем.

Разность между стандартными потенциалами полуреакций определяет возможность протекания интересующей реакции. Предположим, речь идет об осуществлении окислительно-восстановительного взаимодействия:

окислитель I + восстановитель II = восстановитель I + окислитель II
с известными потенциалами $E^0_{(\text{окислитель I/восстановитель I})}$ и $E^0_{(\text{окислитель II/восстановитель II})}$.

Решить вопрос о возможности протекания данного взаимодействия можно путем сравнения величины потенциала полуреакции, используемой в качестве окислительной ($E^0_{(\text{окислитель I/восстановитель I})}$) и потенциала полуреакции, используемой в качестве восстановительной ($E^0_{(\text{окислитель II/восстановитель II})}$). Реакция будет протекать в прямом направлении (слева направо) при большем потенциале первой полуреакции. Если же для первой полуреакции потенциал меньше, предполагаемая реакция не пойдет; принципиально возможной будет обратная реакция.

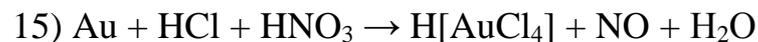
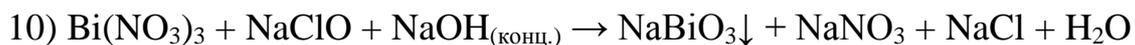
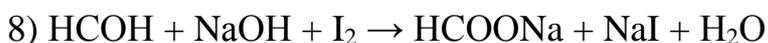
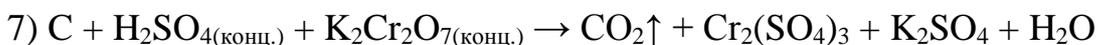
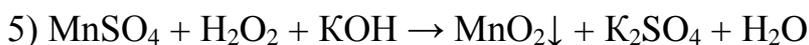
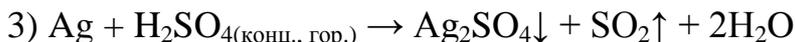
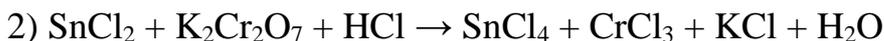
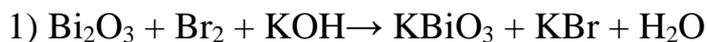
Например, выясним, в каком направлении будет протекать реакция между диоксидом свинца PbO_2 и иодидом калия KI в кислой среде:



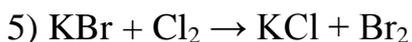
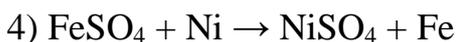
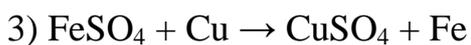
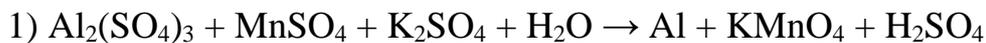
Для ответа на поставленный вопрос сравним величины соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов: $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = + 1,68 \text{ В}$; $E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = + 0,53 \text{ В}$. Первый потенциал больше, следовательно, окислителем будет выступать PbO_2 , а реакция будет протекать слева направо.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Расставьте коэффициенты в реакциях методом электронно-ионного баланса:



2. Определите направление протекания окислительно-восстановительной реакции, расставьте коэффициенты :



Глава 5

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

5.1. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гравиметрический (весовой) анализ долгое время был единственным приемом определения количественного состава вещества и сыграл большую роль при установлении химических законов. Гравиметрический анализ применяют при определении химического состава горных пород, минералов; установлении качества сырья и готовой продукции; определении зольности, влажности углей. Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,01...0,1%. Погрешности зависят главным образом от полноты осаждения и от чистоты получаемого осадка.

Предел обнаружения гравиметрического метода ограничен растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов. Диапазон содержания определяемых веществ колеблется от сотых долей до десятков процентов. Достоинством метода является отсутствие необходимости градуировок по стандартным образцам: для расчета результатов достаточно знания химических формул.

Основным недостатком метода является длительность определений.

В основе гравиметрического анализа лежит химическая реакция между анализируемым веществом и раствором осаждающего реактива.

Метод осаждения включает такие операции, как:

- подготовка вещества к анализу;
- взятие и растворение навески;
- осаждение определяемого компонента;
- фильтрование и промывание осадка;
- высушивание и прокаливание осадка до постоянной массы;

- определение массы осадка;
- расчет результатов анализа.

Соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии определяемого компонента с реагентом-осадителем, называется осаждаемой формой.

В результате обработки осаждаемой формы, а особенно при прокаливании, состав осадка может измениться, поэтому гравиметрической формой называют взвешиваемое соединение (табл.5.1).

Таблица 5.1

Примеры осаждаемых и гравиметрических форм

Ион	Осаждающий реактив	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaO
Al ³⁺	NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃

В гравиметрическом анализе могут использоваться не все реакции с образованием осадка, а только те, которые соответствуют определенным требованиям.

5.2. ТРЕБОВАНИЯ К ОСАДКАМ

Требование к осаждаемой форме:

- осаждаемая форма должна обладать малой растворимостью;
- структура осадка должна быть такой, чтобы можно было с достаточной скоростью проводить фильтрование и промывание осадков;
- осаждаемая форма должна достаточно легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Требования в гравиметрической форме:

- состав осадка после прокаливания должен отвечать определенной химической формуле;
- осадок должен быть устойчив к воздействию внешних факторов (углекислого газа, водяных паров);
- молярная масса осадка должна быть по возможности бóльшей (тогда потери в ходе определения меньше повлияют на результаты анализа).

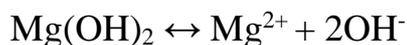
Количество осадка находится в зависимости от свойств осадителя. Желательно, чтобы осадитель был веществом летучим, так как если он полностью не будет удален при промывании осадка, то улетучится при прокаливании (поэтому Fe осаждают NH_4OH , а не NaOH). Количество осадителя рассчитывают по уравнению реакции и обычно берут полутора кратный избыток этого реактива. Бóльший избыток осадителя не рекомендуется, так как он может вызвать повышение растворимости осадка вследствие образования комплексных соединений и солевого эффекта.

В зависимости от природы соединения, осадок может иметь кристаллическую или аморфную структуру. Кристаллические осадки должны иметь достаточно крупные кристаллы, которые не проходили бы сквозь поры фильтра. Аморфные осадки не должны быть рыхлыми, чтобы хорошо отфильтровываться. Следует предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых требования, предъявляемые к осадкам, будут удовлетворены.

5.3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Условием выпадения осадка является превышение в данном растворе табличного значения произведения растворимости (ПР). Если в состав осадка входит OH^- -ион, то на растворимость гидроксидов влияет концентрация ионов водорода (рН). Величину рН, необходимую для достижения полного оса-

ждения гидроксида, можно рассчитать из уравнения ПР. Для гидроксида магния



$$\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) = 6,0 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2) = 6,0 \cdot 10^{-10} = C(\text{Mg}^{2+}) \cdot C^2(\text{OH}^-).$$

$$\text{Отсюда } C(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{\text{ПР}(\text{Mg(OH)}_2)}{C(\text{Mg}^{2+})}} \text{ моль/л.}$$

Если в исходном растворе $C(\text{Mg}^{2+}) = 0,1$ моль/л, то условием выпадения Mg(OH)_2 будет $C(\text{OH}^-) \geq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, откуда $C(\text{H}^+) \leq 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,8 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Таким образом, рН начала осаждения Mg(OH)_2 из 0,1 М раствора равен 9,9.

Осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, которая меньше, чем чувствительность аналитических весов, то есть меньше $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит 10^{-6} моль/л. Осаждение считают полным, если концентрация осаждаемого вещества в растворе станет равной 10^{-6} моль/л. Тогда рН полного осаждения Mg(OH)_2 можно рассчитать:

$$C(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{H}^+) = 10^{-14} / 2,45 \cdot 10^{-2} = 4,08 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

$$\text{рН} = 12,4.$$

Некоторые гидроксиды, например Fe(OH)_3 , способны образовывать коллоидные растворы, что удерживает вещество в жидкой фазе. Чтобы предупредить возникновение коллоидных растворов, создать условия для образования плотных осадков (плотные осадки быстрее можно фильтровать, их легче отмыть от примесей), необходимо осаждение проводить:

- из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя (после осаждения раствор сразу разбавляют горячей дистиллированной водой, чтобы уменьшить концентрацию посторонних ионов в растворе и их адсорбцию на поверхности осадка);
- из горячего раствора в присутствии электролита-коагулятора;
- после осаждения осадки сразу же отфильтровывают и промывают.

5.4. ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА ОТ РАСТВОРА

Фильтрация и промывание осадков – очень ответственные операции, от тщательности выполнения которых в значительной мере зависит точность результатов анализа. В гравиметрическом методе для фильтрации осадков используют так называемые беззольные фильтры, т.е. фильтры, очищенные от большей части минеральных веществ промыванием соляной и фтороводородной кислотами. При сгорании они оставляют такое малое количество золы, что им можно пренебречь.

Приступая к фильтрации, важно правильно поместить фильтровальную бумагу в воронку. Стандартный круглый лист складывают пополам. Второй раз фильтр складывают так, чтобы получился тупой угол. Изменяя этот угол, добиваются, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки. Затем фильтр наполняют водой и чистым пальцем осторожно прижимают к воронке, стараясь удалить пузырьки воздуха, образовавшиеся между нею и фильтром. Если фильтр заправлен правильно, то при фильтрации трубка воронки обычно целиком заполняется фильтратом, сама масса которого вытеканием ускоряет фильтрацию.

Чтобы при фильтрации поры фильтра возможно дольше не забивались частицами осадка, жидкость декантируют. **Декантацией** называется осторожное сливание жидкости с отстоявшегося осадка на фильтр. Эту операцию во избежание разбрызгивания необходимо проводить с помощью

стеклянной палочки. Палочку держат вертикально, носик стакана касается палочки. Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев. Уровень жидкости должен быть на 5 мм ниже края фильтра.

Для очистки осадка от адсорбированных им примесей и остатков раствора, в котором проводилось осаждение, необходимо промывание полученного осадка. Чтобы избежать перевода осадка в коллоидное состояние и потери коллоидных частиц через фильтр, осадок промывают не чистой водой, а разбавленным раствором электролита. Применяемый электролит должен полностью удаляться из осадка при прокаливании.

Операцию промывания сначала проводят декантацией. При промывании декантацией в стакан с осадком наливают небольшое количество промывной жидкости, хорошо перемешивают, дают частицам осесть как можно плотнее, сливают жидкость по палочке на фильтр. Использование декантации сильно ускоряет отмывание осадка от примесей, потому что осадок хорошо перемешивается с промывной жидкостью и в то же время частицы его почти не забивают поры фильтра.

Промывание осадка продолжают после перенесения его на фильтр. Для более эффективного удаления примесей промывать осадок на фильтре нужно большим числом маленьких порций промывной жидкости, а не несколькими большими порциями. Чтобы принять решение о завершении промывания, делают пробу на полноту промывания: несколько миллилитров фильтрата испытывают реагентом на удаляемый ион. Промывание продолжают до тех пор, пока реакция не даст отрицательного результата.

5.5 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ МАССЫ

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в тигель, высушивают и прокаливают до постоянной массы. На весы нельзя помещать ни горячих, ни

холодных предметов: объект взвешивания должен принять температуру весов. Но при выдерживании горячего тигля с осадком на воздухе возможно увеличение массы осадка за счет поглощения паров воды из атмосферы. Чтобы избежать поглощения влаги, тигель с осадком помещают для охлаждения в эксикатор – специальную емкость с осушителями.

Измерение массы вещества (взвешивание) – одна из самых ответственных операций, т.к. аналитические весы представляют собой точный специально настроенный прибор.

5.6. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А. Вычисление массы определяемого соединения

Пример. Из раствора, содержащего сульфат железа (III), ионы Fe^{3+} осадили гидроксидом аммония. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ высушили, прокалили, взвесили. Масса полученного Fe_2O_3 составила 0,0894 г. Вычислить массу железа в анализируемом растворе.

Решение. При решении задачи считают, что количество вещества остается постоянным. В условии задачи приведено одно значение массы. Это масса Fe_2O_3 , количество моль которого можно рассчитать, разделив массу на молярную массу: $0,0894 \text{ г}/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,0894/159,69 \text{ г/моль} = 5,598 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$.

Чтобы перейти к расчету железа, следует учесть, что 2 моль Fe образуют 1 моль Fe_2O_3 . Тогда $m(\text{Fe}) = 5,598 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot M(\text{Fe}) = 5,598 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 55,847 = 0,0626 \text{ г}$.

Ответ: $m(\text{Fe}) = 0,0626 \text{ г}$.

Решение этой задачи имеет смысл записать в общем виде:

$$m(\text{опред.соед.}) = m(\text{Гф}) \cdot \frac{M(\text{опред.соед.})}{M(\text{Гф})},$$

где m – масса определяемого соединения, г; M – молярная масса определяемого соединения, г/моль; $m(\text{Гф})$ – масса гравиметрической формы, г; $M(\text{Гф})$ – молярная масса гравиметрической формы, г/моль.

Отношение молярных масс носит название фактор перерасчета F . При вычислении фактора перерасчета $F = \frac{M(\text{опред.соед.})}{M(\Gamma\phi)}$ молярные массы берут с соответствующим стехиометрическим коэффициентом так, чтобы количество атомов рассчитываемого элемента в числителе и знаменателе было одинаковым.

Б. Расчет массовой доли соединения в исходном минерале

Пример. Из навески 0,5000 г доломита в результате анализа получено 0,2681 г $Mg_2P_2O_7$. Вычислить массовую долю магния и карбоната магния в доломите.

Решение.

$$\omega(Mg) = \frac{m(Mg)}{m(\text{навески})} \cdot 100\% ;$$

$$m(Mg) = m(Mg_2P_2O_7) \cdot \frac{2M(Mg)}{M(Mg_2P_2O_7)}.$$

$$\text{Или в одно действие } \omega(MgCO_3) = \frac{m(Mg_2P_2O_7) \cdot 2M(MgCO_3)}{M(Mg_2P_2O_7) \cdot m(\text{навески})} \cdot$$

$$\omega(Mg) = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 24,312}{222,567 \cdot 0,5} \cdot 100\% = 11,71\%$$

$$\omega(MgCO_3) = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 84,321}{222,567 \cdot 0,5} \cdot 100\% = 40,63\% .$$

Ответ: $\omega(MgCO_3) = 40,63\%$.

В. Вычисление начальной навески проб для анализа

Расчет начальной навески носит приближенный характер, что обеспечивается численными значениями величин с двумя значащими цифрами.

Пример. Боксит содержит 19,4 % Al_2O_3 . Какую навеску его следует брать для анализа гравиметрическим методом с использованием в качестве осадителя оксихинолина, если масса $Al(C_9H_6NO)_3$ после высушивания должна

составить 0,2 г?

Решение.

$$m(\text{навески}) = \frac{m(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 100}{2 \cdot M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3) \cdot \omega(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot$$

Коэффициент 2 перед $M(\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3)$ поставлен, чтобы количество атомов Al в числителе и знаменателе было одинаковым.

$$m(\text{навески}) = \frac{0,2 \cdot 102 \cdot 100}{2 \cdot 459 \cdot 19,4} = 0,11 \cdot$$

Ответ: $m(\text{навески}) = 0,11 \text{ г}$.

Г. Расчет количества осадителя

При вычислении объема осадителя нужно сразу обратить внимание на химический состав осаждаемой формы, чтобы ввести в формулу для расчета количество молей осадителя, которое приходится на 1 моль осаждаемого иона.

Пример. Навеску минерала, содержащую 0,107 г Pb_3O_4 , перевели в раствор. Сколько мл антралиловой кислоты концентрацией 0,12 моль/л необходимо для осаждения свинца в виде $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$?

Решение.

$$\gamma(\text{осадителя}) = \frac{m(\text{Pb}_3\text{O}_4) \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1000}{M(\text{Pb}_3\text{O}_4) \cdot C_M},$$

где 3 – коэффициент, который переводит количество молей Pb_3O_4 в количество молей свинца; 2 – коэффициент, который переводит количество молей свинца в количество молей осадителя; 1000 – коэффициент перевода литров в миллилитры.

$$\gamma(\text{осадителя}) = \frac{0,107 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1000}{685,6 \cdot 0,12} = 7,8 \text{ мл} \cdot$$

Д. Расчет рН начала осаждения и рН полного осаждения гидроксидов

Пример. Вычислить рН начала осаждения и рН полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если раствор содержит 0,5 моль/л ионов Fe^{3+} . $\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3)=6,3 \cdot 10^{-38}$.

Решение.

$$\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = C(\text{Fe}^{3+}) \cdot C^3(\text{OH}^-);$$

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{C(\text{Fe}^{3+})}}.$$

Расчет рН начала осаждения:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,5}} = 5,01 \cdot 10^{-13};$$

$$\text{pOH} = 12,3;$$

$$\text{pH} = 1,7.$$

Осаждение считают полным, если концентрация осаждаемого иона достигает 10^{-6} моль/л.

Расчет рН полного осаждения:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,98 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 10,4;$$

$$\text{pH} = 3,6.$$

Рассчитанные величины рН осаждения гидроксидов нуждаются в экспериментальном подтверждении, потому что табличные ПР не учитывают влияние комплексообразования, осаждения основных солей и увеличение растворимости из-за наличия электролитов (солевой эффект).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите массовую долю оксида кальция в известняке, если при определении кальция из навески 0,4000 г получено 0,4340 г сульфата кальция.

2. Рассчитайте массу железа в руде, если из руды получено 0,4344 г Fe_2O_3 .

3. Для определения SiO_2 в природном силикате была взята навеска силиката 0,5050 г. Масса тигля с прокаленным диоксидом кремния была 8,7360 г, а после обработки плавиковой кислотой и прокаливания она составила 8,4350 г. Рассчитайте содержание (массовую долю) диоксида кремния в силикате.

4. Какую навеску железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для анализа на содержание железа, если оно определяется в виде оксида железа (III) после осаждения гидроксида, масса весовой формы 0,2 г?

5. Какую навеску известняка надо взять для определения кальция в виде моногидрата оксалата кальция с использованием в качестве гравиметрической формы оксида кальция? Масса весовой формы 0,2 г.

6. Вычислите pH начала осаждения гидроксида кобальта (II) из децимолярного раствора CoCl_2 , если $\text{IP} (\text{Co}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-16}$.

7. Вычислите pH полного осаждения гидроксида алюминия, если $\text{IP} (\text{Al}(\text{OH})_3) = 5 \cdot 10^{-33}$.

8. Сколько граммов BaSO_4 ($\text{IP} = 1 \cdot 10^{-10}$) остается в 200 мл раствора при осаждении BaCl_2 эквивалентным количеством H_2SO_4 ? Можно ли считать осаждение в таких условиях практически полным?

9. Какой объем соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения серебра в виде AgCl из 2,0 г сплава, содержащего 22% Ag, при использовании полуторного избытка осадителя?

10. Навеску кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,4162 г растворили в воде. Какой объем 2,00н раствора серной кислоты нужно взять для полного осаждения ионов бария из раствора?

11. Выведите формулу кристаллогидрата хлористого кальция, зная, что 7,3 г кристаллогидрата теряют при обезвоживании 3,6 г воды.

Глава 6

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

6.1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В любых реакциях титрования необходимо точно определить точку конца титрования или эквивалентности.

В кислотно-основном взаимодействии для фиксирования точки эквивалентности используют индикаторы, которые меняют свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов, иначе, от величины рН раствора, поэтому их называют рН-индикаторами. К ним относятся: лакмус, фенолфталеин, метилоранж и др. Величина рН в эквивалентной точке зависит от природы реагирующих веществ (кислоты и основания) и от их концентрации.

Зависимость между окраской индикатора и рН раствора выражает уравнение:

$$\text{pH} = \text{pK} - \frac{C(\text{кисл.формы})}{C(\text{щел.формы})}.$$

Здесь $\text{pK} = -\lg K$ представляет собой силовой показатель индикатора и является величиной постоянной (при неизменной температуре). Следовательно, при изменении рН раствора должна изменяться только величина отношения кислотной и основной форм индикатора, но обе эти формы имеют различные окраски, и от величины этого отношения будет зависеть оттенок окраски, принимаемый индикатором.

Но наш глаз имеет ограниченную способность к восприятию окрасок и обычно перестает замечать присутствие одной окрашенной формы наряду с другой, если ее концентрация в 10 раз меньше. Поэтому окраска любого индикатора изменяется не при всяком значении рН, а лишь внутри определенного интервала значений рН, который называется областью перехода индикатора.

Область перехода фенолфталеина лежит в интервале значений рН от 8 до 10, у лакмуса в интервале значений рН от 5 до 8, у метилоранжа от 3,1 до 4,4.

В пределах своих значений, лежащих в области перехода, каждый индикатор меняет свою окраску постепенно, через несколько промежуточных оттенков, из которых наибольший интерес представляет тот, при котором заканчивается титрование с данным индикатором.

То значение рН, при котором заканчивается титрование с данным индикатором, называется показателем титрования и обозначается рТ.

Значение рТ отвечает одной из промежуточных окрасок индикатора и находится внутри области перехода. У фенолфталеина рТ=9, у метилоранжа рТ=4, у лакмуса рТ=8. Пользуясь значениями рТ индикаторов, можно качественно решать, подойдет данный индикатор для данной реакции или нет.

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования.

6.1.1 Кривые титрования и выбор индикатора

Кривые титрования представляют зависимость какого-либо характерного свойства участника реакции (концентрации, рН, оптической плотности, электропроводности и т. д.). Кривые титрования могут быть рассчитаны теоретически или получены экспериментально.

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают рН раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают (или измеряют) значения рН раствора от объема добавленного титранта.

Для построения кривой титрования рассчитывают (или измеряют) значения рН в трех интервалах:

- 1) до точки эквивалентности (т. э.);
- 2) в точке эквивалентности;
- 3) после точки эквивалентности.

6.1.2 Расчет кривой титрования сильной кислоты сильным основанием

Возьмем 10,0 мл 0,1 М соляной кислоты. рН этого раствора 1, так как соляная кислота сильная, практически полностью диссоциирована, тогда концентрация протона водорода равна концентрации кислоты.

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 10^{-1} = 1.$$

Если прибавить к 10 мл 0,1 м раствора HCl 5 мл 0,1 М раствора NaOH, то в растворе при взаимодействии едкого натра с соляной кислотой получится хлорид натрия, который гидролизу не подвергается, поэтому рН раствора определяется остатком непрореагировавшей кислоты. Концентрацию не вступившей в реакцию с NaOH соляной кислоты (избытка) можно рассчитать по формуле:

$$C'(\text{HCl}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V''(\text{HCl})}{V(\text{HCl}) + V(\text{NaOH})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V'(\text{HCl})}{V(p - pa)},$$

Где $C'(\text{HCl})$ - концентрация соляной кислоты в растворе после прибавления едкого натра; $V'(\text{HCl})$ - объем избытка соляной кислоты; $V(\text{HCl})$ - начальный объем соляной кислоты (10мл); $V(\text{NaOH})$ - объем раствора едкого натра, добавленного к 10 мл раствора соляной кислоты.

$$\text{Тогда } C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 5}{15} = 0,033 \text{ моль/л; pH} = 1,48.$$

($V(p - pa) = 15$ мл, так как к 10 мл HCl прибавили 5 мл NaOH).

Если добавить 9 мл NaOH с концентрацией 0,1н, то останется 1 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 1}{19,0} = 0,0053 \text{ моль/л; pH} = 2,28.$$

Если добавить 9,9 мл NaOH с концентрацией 0,1н, то останется 0,1 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(\text{HCl}) = C(\text{H}^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{19,9} = 0,0005 \text{ моль/л; pH} = 2,28.$$

Если добавить 9,99 мл NaOH с концентрацией 0,1н, то останется 0,01 мл непрореагировавшей HCl, тогда

$$C'(HCl) = C(H^+) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{19,99} = 0,00005 \text{ моль/л; } pH = 4,3.$$

Если добавить 10 мл 0,1н NaOH, то в растворе будет только хлорид натрия (т. э.), а pH = 7.

При добавлении избытка 0,1н раствора едкого натра концентрация его, а, следовательно, и гидроксильных ионов рассчитывается по формуле:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{C(NaOH) \cdot V'(NaOH)}{V(HCl) + V(NaOH)}.$$

При добавлении 10,01 мл раствора NaOH избыток раствора едкого натра $V'(NaOH)$ составит 0,01 мл, тогда

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,01}{20,01} = 4,99 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; } pOH = 4,3; pH = 9,7.$$

При добавлении 10,1 мл раствора NaOH:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 0,1}{20,1} = 4,975 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } pOH = 3,3; pH = 10,7.$$

При добавлении 11,0 мл раствора NaOH:

$$C(OH^-) = C(NaOH) = \frac{0,1 \cdot 1}{21} = 4,762 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } pOH = 2,32; pH = 12,68.$$

Ход изменения pH раствора при титровании может быть представлен в виде кривой титрования (рис. 6.1). Для ее построения на оси абсцисс откладывают количество кислоты или щелочи (в мл), а на оси ординат – отвечающие им величины pH раствора. На любой кривой титрования имеются области плавного и резкого изменения рассчитываемого параметра. Резкое его изменение называется скачком титрования.

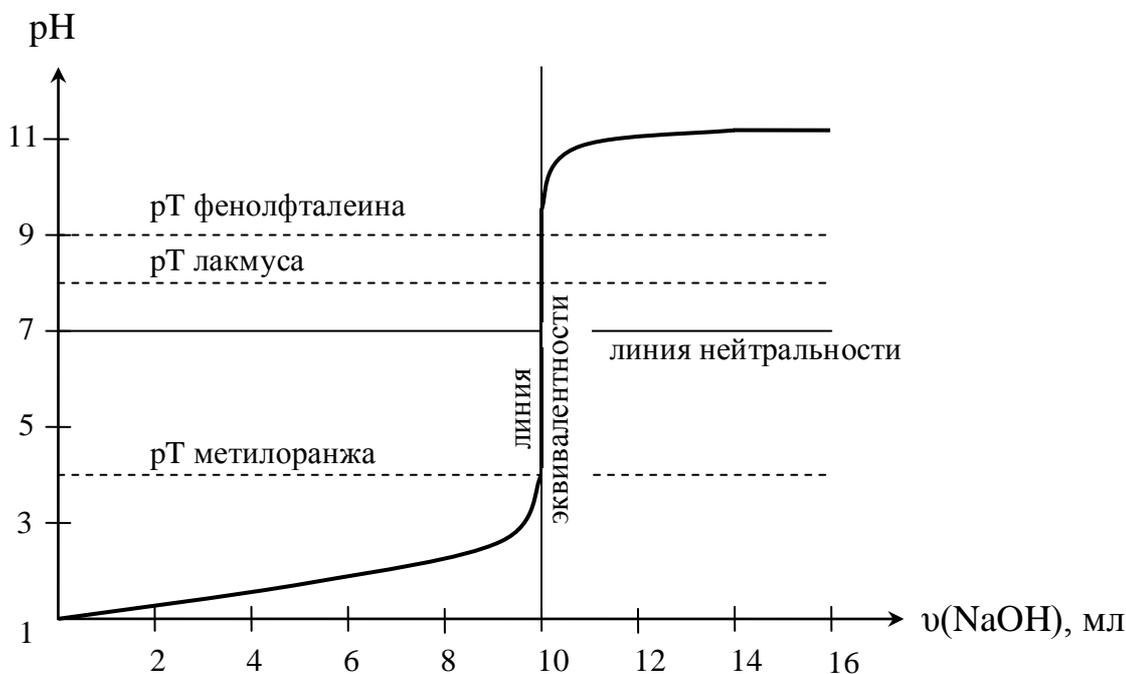


Рис. 6.1. Кривая титрования

Анализ кривой показывает, что точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности, а кривая симметрична относительно точки эквивалентности. Область скачка pH (от 4,3 до 10,7), все индикаторы, показатели титрования которых лежат в пределах этого скачка, могут быть использованы для титрования сильной кислоты сильным основанием.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Для определения массы NaOH анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 10 мл полученного раствора было затрачено 12,5 мл раствора HCl с концентрацией 0,1н. Вычислите массу щёлочи.

2. Для определения массы Ba(OH)₂ анализируемый раствор перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели дистиллированной водой до метки. На титрование 5 мл полученного раствора было затрачено 14,5 мл раствора HCl с молярной концентрацией 0,1н. Вычислите массу Ba(OH)₂.

6.2. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

6.2.1. Общая характеристика. Приготовление и свойства раствора перманганата

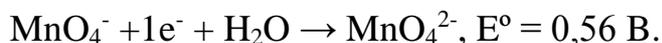
Перманганат калия применяют для определения многих неорганических и органических веществ. В кислых растворах он восстанавливается до Mn^{2+}



в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах восстановление протекает до MnO_2 :



в сильнощелочных растворах образуются ионы MnO_4^{2-} :



При титровании в кислой среде эквивалент $KMnO_4$ равен $1/5$ молекулярной массы ($f = 1/5$), в нейтральной среде $f = 1/3$, в щелочной $f = 1$.

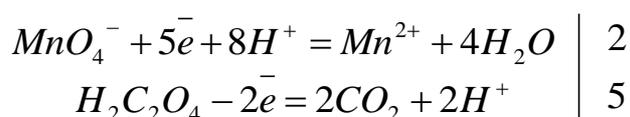
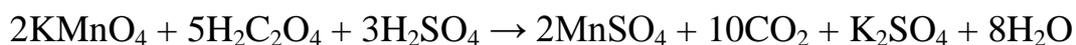
Чаще всего титрование проводят в кислом растворе. Для подкисления титруемой смеси используют серную кислоту. Хлороводородную кислоту для создания среды не применяют, так как возможно окисление хлорид-ионов – расход окислителя. Азотная кислота тоже может исказить результаты титрования за счет примесей оксидов азота, которые способны окислять определяемое вещество.

Перманганат калия – очень сильный окислитель, способный выделять кислород из воды по уравнению:



Эта реакция протекает медленно, если разложение перманганата не ускорять действием света и органических веществ, попадающих с пылью. Отсюда следует, что приготовить титрованный раствор $KMnO_4$ из точной навески соли невозможно. Перед установлением точной концентрации раствор $KMnO_4$ выдерживают в темной склянке 7-10 дней (чтобы прошло окис-

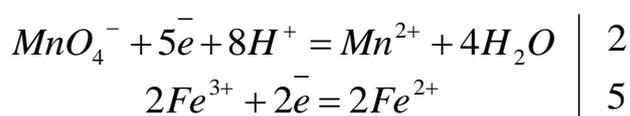
ление восстановителей, присутствие которых полностью исключить не удалось). Затем раствор сифоном сливают с осадка и устанавливают точную концентрацию. Титр раствора KMnO_4 устанавливают по дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или безводному оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, или другим исходным веществам. Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия протекает по уравнению:



Реакция между перманганат - ионами и щавелевой кислотой происходит очень медленно, но ускоряется в присутствии ионов Mn^{2+} . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов Mn^{2+} возрастает и скорость реакции увеличивается (автокаталитическая реакция). Ускоряют реакцию нагреванием до 70-80 °С, не давая пробе кипеть, так как щавелевая кислота при кипении разлагается на воду и два оксида углерода.

6.2.2. Примеры перманганатометрических определений

Определение восстановителей (прямое титрование). Используют для определения железа, олова, оксалатов, перекиси водорода, нитритов, карбоновых кислот и др. Для определения железа (II) раствор подкисляют серной кислотой и титруют по реакции:

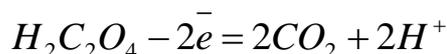
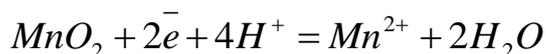
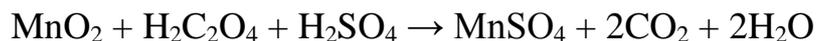


без нагревания до появления слаборозового окрашивания. Расчетная формула:

$$m(\text{Fe}) = C_{\text{H}}(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Fe})$$

Определение окислителей (обратное титрование или титрование по

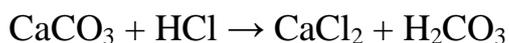
остатку). Используют при анализе пиролюзита, диоксида свинца, сурика, нитратов и т.д. Окислители восстанавливают титрованным раствором щавелевой кислоты, а избыток ее оттитровывают перманганатом калия. Пробу минерала, содержащего пиролюзит (MnO_2), растворяют в сернокислом растворе щавелевой кислоты:



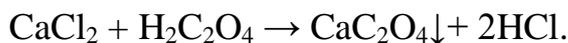
Избыток щавелевой кислоты оттитровывают раствором перманганата калия. Расчетная формула:

$$m(Mn) = (C_H(H_2C_2O_4) \cdot V(H_2C_2O_4) - C_H(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4)) \cdot M_3(Mn)$$

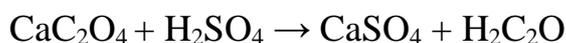
Определение ионов, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами (титрование по замещению). Этим методом могут быть определены катионы кальция, стронция, бария, свинца, цинка и др., которые образуют малорастворимые оксалаты. Чаще всего методом замещения определяют кальций. Навеску минерала растворяют в соляной кислоте



Ионы кальция осаждают раствором щавелевой кислоты:



Осадок оксалата кальция после фильтрования и промывания обрабатывают горячей разбавленной серной кислотой, при этом выделяется эквивалентное кальцию количество щавелевой кислоты:



Выделившуюся щавелевую кислоту титруют раствором $KMnO_4$, расчетная формула:

$$m(Ca) = C_H(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M_3(Ca)$$

Используют также другой вариант определения. Осаждают кальций избытком титрованного раствора щавелевой кислоты, разбавляют смесь до

определенного объема и, не отделяя осадок, отбирают осторожно некоторую часть прозрачного раствора над осадком пипеткой и титруют его KMnO_4 . Количество кальция вычисляют по разности.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Сколько процентов железа (по массе) содержит руда, если на титрование раствора, полученного растворением навески руды массой 0,2500 г в кислоте было израсходовано 24,85 мл 0,1000н раствора KMnO_4 ?

2. Сколько граммов $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ надо взять для определения концентрации примерно 0,05н раствора KMnO_4 , чтобы на титрование затрачивалось не более 25,00 мл этого раствора?

3. Навеска руды 0,2055 г, содержащая MnO_2 , обработана избытком смеси серной и щавелевой кислот: было взято 25,00 мл 0,5000н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, на титрование не вступившего в реакцию его остатка израсходовано 20,00 мл 0,2000н раствора KMnO_4 . Сколько процентов марганца содержит руда?

4. Сколько граммов кальция содержится в 250 мл раствора CaCl_2 , если после прибавления к 25,00 мл этого раствора 0,1000н раствора оксалата аммония объемом 40,00 мл и отделение осадка CaC_2O_4 на титрование остатка $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ израсходовано 15,00 мл 0,0200н раствора KMnO_4 ?

5. Пергидроль массой 5,0025 г растворили в мерной колбе ёмкостью 500,00 мл. На титрование в кислой среде 25,00 мл этого раствора израсходовано 37,43 мл 0,1000н KMnO_4 . Определите массовую долю H_2O_2 в образце пергидроля.

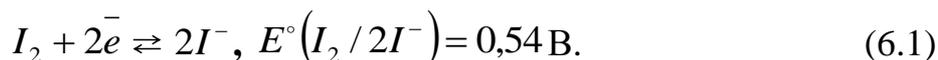
6. Какую навеску KMnO_4 необходимо взять для приготовления 300 мл раствора с концентрацией 0,0500 н, используемого для титрования при $\text{pH}=2$?

7. Сколько процентов железа содержится в железной проволоке, если после растворения 0,1450 г её в H_2SO_4 без доступа воздуха на титрование полученного раствора израсходовано 243,34 мл 0,09898н раствора KMnO_4 .

6.3. ЙОДОМЕТРИЯ

6.3.1. Общая характеристика метода

Основой йодометрических методов служит реакция:

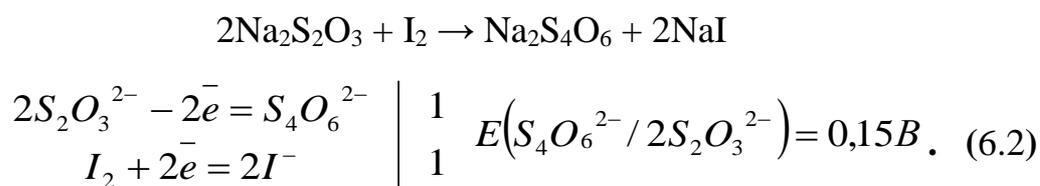


Эта реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. I_2 в растворе – окислитель средней силы, йодид-ион I^- – средний по силе восстановитель.

Сильные восстановители легко окисляются свободным йодом, а сильные окислители, наоборот, выделяют йод из раствора йодидов. Поэтому реакцию (6.1) можно использовать для определения и восстановителей, и окислителей.

6.3.2. Рабочие растворы йодометрии

В качестве рабочего раствора в методе йодометрии используют раствор тиосульфата натрия, который после окисления йодом превращается в тетра-тионат:

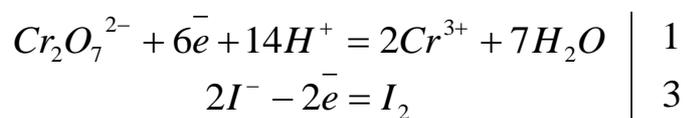
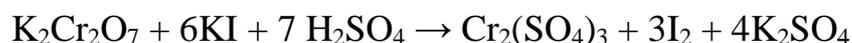


Из уравнения электронного баланса следует, что эквивалент тиосульфата натрия численно равен его молекулярной массе (фактор эквивалентности равен единице).

Химическая формула тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, однако кристаллизационная вода постепенно выветривается, состав соли перестает соответствовать формуле. Концентрация растворов тиосульфата изменяется при хранении под влиянием кислорода и углекислого газа, входящих в состав

воздуха, и микроорганизмов (тиобактерий). Перечисленные процессы делают нецелесообразным приготовление точных растворов тиосульфата непосредственно из навески. Обычно готовят раствор приблизительной концентрации, а точную нормальность устанавливают по дихромату калия. Препарат $K_2Cr_2O_7$ можно получить в чистом виде, соль не изменяет состав при хранении. Водные растворы дихромата долгое время сохраняют концентрацию неизменной.

Прямое титрование раствора тиосульфата натрия раствором дихромата калия не удастся из-за нестехиометричности реакции. Установление нормальности раствора тиосульфата натрия производят, добавляя избыток йодида калия к раствору с точно известным содержанием $K_2Cr_2O_7$. В результате реакции



выделяется количество свободного йода, эквивалентное количеству иона-дихромата. Выделившийся йод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия по реакции (6.2). В качестве индикатора используют раствор крахмала, который дает с йодом синее окрашивание, исчезающее в момент эквивалентности, т. е. полного связывания йода тиосульфатом натрия.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Определите концентрацию хлора в хлорной воде, если на титрование йода, выделенного из 25,00 мл раствора KI этой водой было израсходовано 20,10 мл 0,1100н раствора тиосульфата натрия.

2. Сульфид марганца массой 0,0762 г разлагали соляной кислотой. Выделяющийся сероводород пропускали через раствор йода объемом 50,00 мл с концентрацией 0,0500н. Какова доля серы в образце, если на титрование остатка йода израсходовано 21,50 мл 0,0500н раствора тиосульфата натрия?

3. К 10 мл 0,0500н раствора $K_2Cr_2O_7$ добавлено избыточное количество серной кислоты и йодида калия. На титрование выделившегося йода затрачено 12,5 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте нормальность раствора тиосульфата натрия.

4. Для определения свинца в руде была взята навеска руды 5,0000 г. После растворения руды в кислоте ионы свинца осадили в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтровали, промыли и растворили в смеси HCl и HI , выделившийся йод оттитровали раствором 0,0500н $Na_2S_2O_3$, израсходовав его 42,00 мл. Сколько массовых процентов свинца содержит руда?

6.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Ввиду широкой распространенности минералов кальция, магния, железа, соответствующие ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} почти всегда содержатся в природной воде. Минералы данных металлов, как правило, малорастворимы. Однако обычно вода содержит диоксид углерода, поглощенный из атмосферного воздуха. Это служит причиной образования хорошо растворимых кислых солей – гидрокарбонатов, например $Ca(HCO_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Жесткость воды (Ж) — мера содержания в воде солей (обычно солей кальция и магния). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

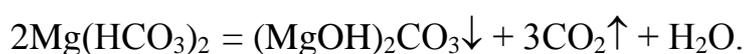
Карбонатная жесткость J_k обуславливается содержанием гидрокарбонатов кальция и магния.

Некарбонатная жесткость J_n обуславливается содержанием хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния.

Общая жесткость $J_{\text{общ}}$ определяется общим содержанием солей:

$$J_{\text{общ}} = J_{\text{к}} + J_{\text{н}}.$$

При длительном кипячении воды выделяется диоксид углерода и выпадает осадок, состоящий преимущественно из карбоната кальция, вследствие чего жесткость уменьшается:



Кипячением нельзя полностью устранить всю карбонатную жесткость (растворимость CaCO_3 составляет 0,01 г/л, а $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ – 0,04 г/л), поэтому употребляют термин «**устраняемая или временная жесткость**», понимая под этим термином концентрацию гидрокарбонатов, удаляемых из воды при кипячении в течение 1 ч. Оставшаяся после кипячения воды жесткость называется постоянной жесткостью.

Количественно жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Так, один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л ионов Mg^{2+} . Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л характеризуется как **мягкая**, от 4 мэкв/л до 8 мэкв/л - **средней жесткости**, от 8 до 12 мэкв/л - **жесткая** и выше 12 мэкв/л - **очень жесткая**.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 мэкв/л. Среднее значение жесткости морской воды составляет 130,5 мэкв/л (в том числе на ионы Ca^{2+} приходится 22,5 мэкв/л, на ионы Mg^{2+} - 108 мэкв/л).

Часто воду приходится подвергать дополнительной обработке, чтобы снизить в ней концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , вызывающих жесткость воды.

Эти ионы реагируют с мылами, образуя нерастворимые вещества. Хотя при их взаимодействии с синтетическими моющими средствами не образуется нерастворимых осадков, указанные ионы неблагоприятно влияют на эффективность действия синтетических моющих средств. При нагревании воды, содержащей Ca^{2+} и гидрокарбонат-ионы, из нее выделяется часть диоксида углерода. В результате этого происходит образование нерастворимого карбоната кальция (см. реакцию 1.1) и в водонагревательных устройствах накапливаются минеральные отложения (накипь).

Твердый CaCO_3 покрывает поверхность водонагревательных систем, что снижает их нагревательную способность. Особенно много накипи откладывается на стенках бойлеров, где вода нагревается под давлением в трубках, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Вода не всех источников питьевой воды требует умягчения. Обычно это необходимо для воды из подземных источников, где она достаточно долго соприкасается с известняком (CaCO_3) и другими минералами, содержащими ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} .

Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем - введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена или катионирования воду пропускают через слой катионита. При этом катионы кальция и магния, находящиеся в воде, обмениваются на катионы натрия, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не

только катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (Н-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее обессоливанием.

6.4.1. Определение жесткости воды

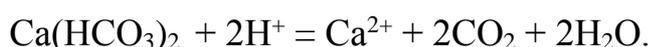
Определение жесткости воды имеет большое практическое значение.

Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

1) определение временной жесткости с помощью титрованного раствора соляной кислоты (метод нейтрализации);

2) определение общей жесткости методом комплексообразования.

Метод нейтрализации. При титровании образца воды соляной кислотой (в присутствии индикатора, например, метилового оранжевого) происходит разложение гидрокарбонатов, обуславливающих временную жесткость:



Методика определения. Отбирают в коническую колбу пипеткой или мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1н раствором HCl до появления оранжевой окраски.

Расчет результатов анализа. 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует $C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$ экв иона Ca^{2+} или иона Mg^{2+} . Тогда, если на титрование 100 мл воды израсходовано $V(\text{HCl})$ мл соляной кислоты, величина временной (устраняемой) жесткости составит:

$$\begin{aligned} \text{Ж} &= C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000/V(\text{H}_2\text{O}) = C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000/100 = \\ &= C_f(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10 \text{ мэкв/л}, \end{aligned}$$

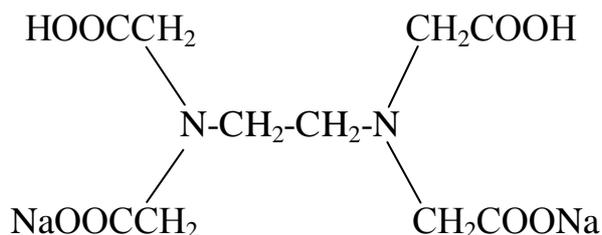
где Ж - устраняемая жесткость воды (мэкв/л); $C_f(\text{HCl})$ - эквивалентная кон-

центрация (нормальность) раствора соляной кислоты; $V(\text{HCl})$ - объем раствора кислоты, израсходованный при титровании, $V(\text{H}_2\text{O})$ - объем воды, взятый для определения жесткости.

Метод комплексообразования. При титровании образца воды комплексоном (в присутствии индикатора, например, эриохрома черного) происходит реакция комплексообразования и ионами кальция и магния – этот метод позволяет определить общую жесткость.

Понятие о комплексонах. Комплексоны – вещества, образующие исключительно устойчивые комплексные соединения. Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот. Большое практическое значение из данных соединений приобрела этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

На практике обычно применяют двунариевую соль этой кислоты, которую называют **комплексоном III** или **трилоном Б**:



Индикаторы. В качестве индикаторов при комплексометрических титрованиях часто применяют органические вещества (мурексид, эриохром черный Т). Эти индикаторы в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами комплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. При титровании трилоном Б раствора, содержащего определяемый катион и индикатор, ионы металла переходят от индикатора к трилону Б, так как образуется более прочное комплексное соединение. При этом выделяется свободный индикатор. В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в синюю, свойственную индикатору.

Для поддержания рН раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{pH} \approx 10$).

Методика определения. Для анализа берут 20 мл воды и приливают 3 мл аммиачного буферного раствора. Затем добавляют индикатор (эриохром черный Т) до виннокрасного окрашивания раствора и титруют воду рабочим раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксируют в момент перехода окраски раствора из виннокрасной в синюю с зеленоватым оттенком.

Расчет результатов анализа. Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$J_{\text{общ}} = C_{\text{f(тр)}} \cdot V(\text{тр}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}),$$

где $J_{\text{общ}}$ - общая жесткость воды (мэкв/л); $C_{\text{f(тр)}}$ – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора трилона Б; $V(\text{тр})$ – объем рабочего раствора, израсходованный при титровании; $V(\text{H}_2\text{O})$ – объем воды, взятый для анализа.

Таким образом, используя разные варианты титриметрического анализа, можно определять как общую, так и карбонатную жесткость воды.

6.4.5 Определение окисляемости природной воды

Окисляемость воды выражают в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления различных восстановителей, содержащихся в воде. К числу таких восстановителей относятся нитриты, двухвалентное железо, сероводород и различные вещества органического происхождения, часто являющиеся загрязнителями воды.

Распространенный метод определения окисляемости воды основан на способности перманганата калия восстанавливаться в кислой среде до двухвалентного марганца за счет окисления веществ, находящихся в воде. KMnO_4 , не израсходованный на окисление пробы воды, восстанавливают щавелевой кислотой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, избыток которой оттитровывают перманганатом.

Методика определения. В колбу на 250 мл помещают аликвоту анализируемой воды объемом V , прибавляют $(100 - V)$ мл дистиллированной воды, перемешивают, добавляют 10 мл раствора разбавленной серной кислоты (1 : 3) и из бюретки приливают точно 10 мл 0,01н раствора KMnO_4 . Раствор нагревают и кипятят 10 мин, считая с момента закипания. Для равномерного кипения в колбу помещают несколько чистых капилляров. Если проба при нагревании обесцветилась, то опыт повторяют, беря меньший объем испытуемой воды. По истечении 10 мин в горячий раствор быстро добавляют из бюретки точно 10 мл 0,01н раствора щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Избыток перманганата, оставшийся после окисления веществ, содержащихся в пробе, реагирует со щавелевой кислотой по уравнению:



В результате реакции раствор обесцвечивается.

Избыток щавелевой кислоты тотчас же титруют 0,01н KMnO_4 до появления слабозеленого окрашивания, сохраняющегося в течение одной минуты.

Одновременно проводят контрольное определение «пустой пробы». Для этого отбирают $(100 - V)$ мл дистиллированной воды в колбу для титрования, добавляют 10 мл 0,01н KMnO_4 и повторяют весь процесс определения, описанный выше для исследуемой воды.

Расчет величины окисляемости воды производят по формуле:

$$D = T \cdot (a_1 - a_2) \cdot 1000/V,$$

где D - величина окисляемости в миллиграммах кислорода на 1 литр воды; T - титр 0,01н раствора KMnO_4 , выраженный числом миллиграммов кислорода в 1 миллилитре (указывается преподавателем); a_1 - расход раствора KMnO_4 на титрование анализируемой пробы, мл; a_2 - расход раствора KMnO_4 на титрование «пустой» пробы, мл; V – объем пробы, взятой для титрования, мл.

Таким образом, метод перманганатометрии позволяет делать экспресс-анализ окисляемости воды.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Чему равна жесткость 1 % - го раствора сульфата магния? ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 166,2 мэкв/л.

2. При упаривании одного литра воды из подземного источника было получено 13,6 мг гипса (CaSO_4). Чему равна жесткость этой воды?

Ответ: 0,2 мэкв/л.

3. Чему равна жесткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния? Ответ: 0,46 мэкв/л.

4. Сколько граммов MgCl_2 содержится в 5 л раствора, имеющего жесткость 7,14 мэкв/л. Какова эквивалентная концентрация (нормальность) этого раствора? Ответ: 1,7 г ; 0,00714н.

5. Чему равна жесткость природной воды, содержащей Ca^{2+} - 41,65 мг/л; Mg^{2+} - 23,60 мг/л; Na^+ - 2,2 мг/л ? Ответ: 4,02 мэкв/л.

6. Чему равна жесткость 0,1н раствора хлористого кальция? Ответ: 100 мэкв/л.

7. Жесткость раствора хлорида магния равна 20 мэкв/л. Сколько миллилитров этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 10 л раствора с жесткостью 35 мэкв/л ? Ответ: 17,5 мл.

8. Какова постоянная и карбонатная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,112 г/л; Mg^{2+} - 0,0632 г/л; SO_4^{2-} - 0,236 г/л; Cl^- - 0,1653 г/л и ионы HCO_3^- ?
Ответ: 9,57 мэкв/л; 1,23 мэкв/л.

9. Какова постоянная жесткость воды, если в ней содержится: Ca^{2+} - 0,1405 г/л; Mg^{2+} - 0,1155 г/л; SO_4^{2-} - 0,294 г/л; Cl^- - 0,1278 г/л и ионы HCO_3^- ? Ответ: 9,72 мэкв/л.

10. Какова общая и карбонатная жесткость воды, если при анализе одного литра данной воды установлено следующее содержание ионов: Ca^{2+} - 0,1111 г; Mg^{2+} - 0,0605 г; SO_4^{2-} - 0,0985 г; Cl^- - 0,1418 г ? Ответ: 10,52 мэкв/л; 4,48 мэкв/л.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.И. Апарнев [и др.]. - Электрон. текстовые данные. - Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2011. - 104 с. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/44656.html>. - ЭБС «IPRbooks»

Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. - 30-е издание, исправленное. - М.: Интеграл-Пресс, 2003. - 728 с.

Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В.И. Дворкин - М.: Химия, 2001, - 263 с.

Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Ю.А. Золотов - М.: Высшая школа, 2002, - 412.

Ткаченко С. В. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Ткаченко С.В., Соколова С.А. - Электрон. текстовые данные. - Воронеж: Воронежский Государственный Аграрный Университет им. Императора Петра Первого, 2015. - 189 с. - Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/72650.html>. - ЭБС «IPRbooks»

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов – М.: Высшая школа, 2010, - 616 с.

Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Книга 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / Ю. Я. Харитонов – М.: Высшая школа, 2001, - 560 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ	4
1.1. Растворы.....	4
1.2. Способы выражения концентрации растворов	6
Задачи для самостоятельного решения.....	10
1.3. Растворимость вещества и ее зависимость от различных факторов.....	12
Задачи для самостоятельного решения.....	15
1.4. Произведение растворимости труднорастворимого вещества.....	16
Задачи для самостоятельного решения.....	21
Глава 2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	22
2.1. Теория электролитической диссоциации.....	22
2.2. Степень и константа электролитической диссоциации.....	25
Задачи для самостоятельного решения.....	28
2.3. Активная концентрация ионов	29
Задачи для самостоятельного решения.....	30
2.4. Солевой эффект.....	31
Задачи для самостоятельного решения.....	32
Глава 3. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА	33
3.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН	34
Задачи для самостоятельного решения.....	38
3.2. Гидролиз солей	39
Задачи для самостоятельного решения.....	46
3.3. Буферные растворы	47
Контрольные задания	51

Глава 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	53
4.1. Окислительно-восстановительные реакции.....	53
4.2. Образование электродных потенциалов.....	60
Контрольные задания	67
Глава 5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	68
5.1. Основы гравиметрического анализа	68
5.2. Требования к осадкам	69
5.3. Выбор оптимальных условий осаждения	70
5.4. Отделение осадка от раствора	72
5.5. Получение гравиметрической формы и определение ее массы.....	73
5.6. Расчеты в гравиметрическом анализе.....	74
Контрольные задания	77
Глава 6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	79
6.1. Кислотно-основное титрование.....	80
Задачи для самостоятельного решения.....	83
6.2. Перманганатометрия.....	84
Задачи для самостоятельного решения.....	87
6.3. Йодометрия	88
Задачи для самостоятельного решения.....	89
6.4. Определение жесткости и окисляемости воды	90
Задачи для самостоятельного решения.....	97
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	98

Учебное издание

Апакашев Рафаил Абдрахманович

Зайцева Наталья Анатольевна

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Курс лекций по дисциплине «Аналитическая химия»

Редактор изд-ва *Л.В. Устьянцева*

Компьютерная верстка *Д. Р. Руцкой*

Подписано в печать

Формат бумаги 60x84 1/16 Бумага офсетная.

Печать на ризографе. Гарнитура Times New Roman.

Печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ

Издательство УГГУ

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

Уральский государственный горный университет

Отпечатано с оригинал-макета

в лаборатории множительной техники УГГУ



Министерство науки и высшего
образования РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный
университет»

Т. А. Асадова, Н. А. Зайцева

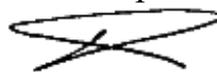
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

***Учебно-методическое пособие
для выполнения
лабораторных и контрольных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся среднего профессионального
образования***

**Екатеринбург
2022**

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный университет»

ОДОБРЕНО
Методической комиссией
горно-механического факультета
«17» сентября 2021 г.
Председатель комиссии



___ П. А. Осипов

Т. А. Асадова, Н. А. Зайцева

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

*Учебно-методическое пособие
для выполнения
лабораторных и контрольных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся среднего профессионального образования*

*Рецензент: О. И. Гырдасова, канд. хим. наук, ведущ. науч. сотрудник
лаборатории химии редких элементов ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург*

Учебно-методическое пособие рассмотрено на заседании кафедры химии
25 января 2022 г. (протокол № 5) и рекомендовано для издания в УГГУ

Асадова Т. А., Зайцева Н. А.

А90 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: учебно-методическое пособие для выполнения
лабораторных и контрольных работ по курсу «Аналитическая химия» для учащихся
среднего профессионального образования

/Т. А. Асадова, Н. А. Зай-
цева. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2022. – 27 с.

В учебно-методическом пособии изложены краткие теоретические сведения о гравиметрическом химическом анализе. Пособие содержит необходимую информацию для выполнения лабораторной работы по гравиметрическому анализу и решения задач по этой теме.

Учебно-методическое пособие предназначено для учащихся среднего профессионального образования.

ВВЕДЕНИЕ

Гравиметрический (весовой) анализ долгое время был единственным приёмом определения количественного состава вещества и сыграл большую роль при установлении химических законов. Гравиметрический анализ применяют при определении химического состава горных пород, минералов; установлении качества сырья и готовой продукции; определении зольности, влажности углей. **Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа.** Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,01 – 0,1 %. Погрешности зависят главным образом от полноты осаждения и от чистоты получаемого осадка.

Предел обнаружения гравиметрического метода ограничен растворимостью осадка и чувствительностью аналитических весов. Диапазон содержания определяемых веществ колеблется от сотых долей до десятков процентов. **Достоинством метода является ненужность градуировки по стандартным образцам: для расчёта результатов достаточно знания химических формул.**

Основным недостатком метода является длительность определений.

1. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В основе гравиметрического анализа лежит химическая реакция между анализируемым веществом и раствором осаждающего реактива.

Метод осаждения включает следующие операции:

- подготовка вещества к анализу;
- взятие и растворение навески;
- осаждение определяемого компонента;
- фильтрование и промывание осадка;
- высушивание и прокаливание осадка до постоянной массы;
- определение массы осадка;
- расчет результатов анализа.

Соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии определяемого компонента с реагентом-осадителем, называется *осаждаемой формой*.

В результате обработки осаждаемой формы, а особенно при прокаливании, состав осадка может измениться, поэтому *гравиметрической формой называют взвешиваемое соединение*.

Ион	Осаждающий реактив	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaO
Al ³⁺	NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃

1.1. Требования к осадкам

Требования к осаждаемой форме:

- осаждаемая форма должна обладать малой растворимостью;

- структура осадка должна быть такой, чтобы можно было с достаточной скоростью проводить фильтрование и промывание осадков;
- осаждаемая форма должна достаточно легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Требования к гравиметрической форме:

- состав осадка после прокаливания должен отвечать определенной химической формуле;
- осадок должен быть устойчив к воздействию внешних факторов (углекислого газа, водяных паров);
- молекулярная масса осадка должна быть по возможности большей (тогда потери в ходе определения в меньшей степени повлияют на результаты анализа).

Качество осадка находится в зависимости от свойств осадителя. Желательно, чтобы осадитель был веществом летучим, так как если он полностью не будет удален при промывании осадка, то улетучится при прокаливании (поэтому Fe осаждают NH_4OH , а не NaOH). Количество осадителя рассчитывают по уравнению реакции и обычно берут полуторакратный избыток этого реактива. Большой избыток осадителя не рекомендуется, поскольку он может вызвать повышение растворимости осадка вследствие образования комплексных соединений и солевого эффекта.

В зависимости от природы соединения, осадок может иметь кристаллическую или аморфную структуру. Кристаллические осадки должны иметь достаточно крупные кристаллы, которые не проходили бы сквозь поры фильтра. Аморфные осадки не должны быть рыхлы, чтобы хорошо отфильтровываться. Следует предусмотреть и создать такие условия осаждения, при которых требования, предъявляемые к осадкам, будут удовлетворены.

1.2. Выбор оптимальных условий осаждения

Условием выпадения осадка является превышение в данном растворе табличного значения произведения растворимости (ПР). Если в состав осадка входит OH^- -ион, то на растворимость гидроксидов влияет концентрация ионов водорода (pH). Величину pH , необходимую для достижения полного осаждения гидроксида, можно рассчитать из уравнения ПР.

Для гидроксида магния



$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10};$$

$$\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/л.}$$

Если в исходном растворе $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л, то условием выпадения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ будет $[\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, откуда $[\text{H}^+] \leq 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,8 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л pH начала осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ из 0,1М раствора 9,9.

Осаждение считают полным, если в растворе остается масса вещества, которая меньше, чем чувствительность аналитических весов, т. е. меньше $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Если молярную массу осаждаемого соединения принять равной 100 г/моль и объем раствора 1 л, то молярная концентрация осаждаемого вещества в растворе над осадком составит 10^{-6} моль/л. Осаждение считают полным, если концентрация осаждаемого вещества в растворе станет равной 10^{-6} моль/л. Тогда pH полного осаждения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно рассчитать:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-6} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{10^{-6}}} = 2,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 2,45 \cdot 10^{-2} = 4,08 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

$$pH = 12,4.$$

Некоторые гидроксиды, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, способны образовывать коллоидные растворы, что удерживает вещество в жидкой фазе. Чтобы предупредить возникновение коллоидных растворов, создать условия для образования плотных осадков (плотные осадки быстрее можно фильтровать, их легче отмыть от примесей), необходимо осаждение проводить:

- из горячего раствора в присутствии электролита-коагулятора;
- из концентрированных растворов концентрированным раствором осадителя (после осаждения раствор сразу разбавляют горячей дистиллированной водой, чтобы уменьшить концентрацию посторонних ионов в растворе и их адсорбцию на поверхности осадка);
- после осаждения аморфные осадки сразу же отфильтровывают и промывают.

1.3. Отделение осадка от раствора

Фильтрация и промывание осадков – очень ответственные операции, от тщательности выполнения которых в значительной мере зависит точность результатов анализа. В гравиметрическом методе для фильтрации осадков используют так называемые беззольные фильтры, т. е. фильтры, очищенные от большей части минеральных веществ промыванием соляной и фтороводородной кислотами. При сгорании они оставляют такое малое количество золы, что им можно пренебречь.

Приступая к фильтрации, важно правильно поместить фильтровальную бумагу к воронке. Стандартный круглый лист складывают пополам. Второй раз фильтр складывают так, чтобы получился тупой угол. Изменяя этот угол, добиваются, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки. Затем фильтр наполняют водой и чистым пальцем осторожно прижимают к воронке, стараясь удалить пузырьки воздуха, образовавшиеся между нею и фильтром. Если фильтр заправлен правильно, то при фильтрации трубка воронки обычно целиком

заполняется фильтратом, сама масса которого вытеканием ускоряет фильтрование.

Чтобы при фильтровании поры фильтра возможно дольше не забивались частицами осадка, жидкость декантируют. *Декантацией* называется осторожное сливание с отстоявшегося осадка на фильтр. Эту операцию во избежание разбрызгивания необходимо проводить с помощью стеклянной палочки. Палочку держат вертикально, носик стакана касается палочки. Фильтр нельзя наполнять жидкостью до краев. Уровень жидкости должен быть на 5 мм ниже края фильтра.

Для очистки осадка от адсорбированных им примесей и остатков раствора, в котором проводилось осаждение, необходимо промывание полученного осадка. Чтобы избежать перехода осадка в коллоидное состояние и потери коллоидных частиц через фильтр, осадок промывают не чистой водой, а разбавленным раствором электролита. Применяемый электролит должен полностью удаляться из осадка при прокаливании.

Промывную жидкость употребляют нагретой, если потери от растворимости осадка невелики, потому что с повышением температуры горячие жидкости фильтруются быстрее холодных.

Операцию промывания сначала проводят декантацией. При промывании декантацией в стакан с осадком наливают из промывалки небольшое количество промывной жидкости, хорошо перемешивают, дают частицам осесть как можно полнее, сливают жидкость по палочке на фильтр. Использование декантации сильно ускоряет отмывание осадка от примесей, потому что осадок хорошо перемешивается с промывной жидкостью и в то же время частицы его почти не забивают поры фильтра.

Промывание осадка продолжают после перенесения его на фильтр. Для более эффективного удаления примесей промывать осадок на фильтре из промывалки нужно большим числом маленьких порций промывной жидкости, а не несколькими большими порциями.

Чтобы принять решение о конце промывания, делают пробу на полноту промывания: несколько миллилитров фильтрата испытывают реагентом на удаляемый ион. Промывание продолжают до тех пор, пока реакция не даст отрицательного результата.

1.4. Получение гравиметрической формы и определение ее массы

Промытый осадок вместе с фильтром переносят в тигель, высушивают и прокаливают до постоянной массы. На весы нельзя помещать ни горячих, ни холодных предметов: объект взвешивания должен принять температуру весов. Но при выдерживании горячего тигля с осадком на воздухе, возможно увеличение массы осадка за счет поглощения паров воды из атмосферы. Чтобы избежать поглощения влаги, тигель с осадком помещают для охлаждения в эксикатор – специальную емкость с осушителями.

Измерение массы вещества (взвешивание) – одна из самых ответственных операций, так как аналитические весы представляют собой точный, специально настроенный прибор. Важно понять, что, поскольку величина массы осадка содержит четыре значащих цифры, результаты анализа должны содержать четыре значащих цифры.

1.5. Расчёты в гравиметрическом анализе

А. Вычисление массы определяемого соединения

Пример. Из раствора, содержащего сульфат железа (III), ионы Fe^{3+} осадили гидроксидом аммония. Осадок $Fe(OH)_3$ высушили, прокалили, взвесили. Масса полученного Fe_2O_3 составила 0,0894 г. Вычислить массу железа в анализируемом растворе.

Решение. При решении задачи считают, что количество вещества остаётся постоянным. В условии задачи приведено одно значение массы – это масса Fe_2O_3 , количество моль которого $\nu = m/M = \frac{0,0894\text{г}}{159,69\text{г/моль}} = 5,598 \cdot 10^{-4}$ моль.

Чтобы перейти к Fe, следует учесть, что 2 моль Fe образуют 1 моль Fe_2O_3 .
 Масса железа $m_{\text{Fe}} = \nu_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} = 2 \cdot 5,598 \cdot 55,847 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \frac{55,847\text{г}}{\text{моль}} = 0,0625 \text{ г}$.

Ответ: $m_{\text{Fe}}=0,0625 \text{ г}$.

Решение этой задачи имеет смысл написать в общем виде:

$$m_{\text{опред.соед.}} = m_{\text{гф}} \frac{M_{\text{опред.соед.}}}{M_{\text{гф}}},$$

где $m_{\text{опред.соед.}}$ – масса определяемого соединения; $M_{\text{опред.соед.}}$ – молярная масса определяемого соединения; $m_{\text{гф}}$ – масса гравиметрической формы; $M_{\text{гф}}$ – молярная масса гравиметрической формы.

Отношение молярных масс носит название *фактор пересчёта* F. При вычислении фактора пересчёта молярные массы берут с соответствующими стехиометрическими коэффициентами так, чтобы количество атомов рассчитываемого элемента в числителе и знаменателе было одинаковым.

Б. Расчёт массовой доли соединения в исходном минерале

Пример. Из навески массой 0,5000 г доломита в результате анализа получено 0,2681 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вычислить массовую долю магния и карбоната магния в доломите.

Решение

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \cdot 2 \cdot M_{\text{MgCO}_3}}{m_{\text{навески}} \cdot M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}} 100 \%;$$

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 24,312}{0,5 \cdot 222,567} 100 \% = 11,71 \%;$$

$$\omega_{\text{MgCO}_3} = \frac{0,2681 \cdot 2 \cdot 84,321}{0,5 \cdot 222,567} 100 \% = 40,63 \%.$$

Или в одно действие

$$\omega_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{навески}}} 100 \% ; \quad m_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}.$$

Ответ: 40,63 %

В. Вычисление начальной навески пробы для анализа

Расчёт начальной навески носит приближённый характер, что обеспечивается численными значениями величин с двумя значащими цифрами.

Пример. Боксит содержит 19,4 % Al_2O_3 . Какую навеску его следует брать для анализа гравиметрическим методом с использованием в качестве осадителя оксихинолина, если масса $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ после высушивания должна составить 0,2 г?

Решение

$$m_{\text{навески}} = \frac{m_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} \omega_{\text{Al}_2\text{O}_3}} 100 \%.$$

Коэффициент 2 перед $M_{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3}$ поставлен, чтобы количество атомов алюминия в числителе и знаменателе было одинаковым.

$$m_{\text{навески}} = \frac{0,2 \cdot 102}{2 \cdot 459 \cdot 19,4\%} 100 \% = 0,11 \text{ г.}$$

Г. Расчёт количества осадителя

При вычислении объёма осадителя нужно сразу обратить внимание на химический состав осаждаемой формы, чтобы ввести в формулу для расчёта количества молей осадителя, которое приходится на один моль осаждаемого иона.

Пример. Навеску минерала, содержащую 0,107 г Pb_3O_4 , перевели в раствор. Сколько мл раствора антралиловой кислоты $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ с концентрацией 0,12 моль/л необходимо для осаждения свинца в виде $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$?

Решение

$$V_{\text{осадителя}} = \frac{m_{\text{Pb}_3\text{O}_4} \cdot 2 \cdot 3}{M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} \cdot c_M} 1000,$$

где 3 – коэффициент, который переводит количество молей Pb_3O_4 в количество молей Pb ; 2 – коэффициент, который переводит количество молей Pb в количество молей осадителя; 1000 – коэффициент перевода литров в миллилитры.

$$V_{\text{осадителя}} = \frac{0,107 \cdot 2 \cdot 3}{685,6 \cdot 0,12} 1000.$$

Ответ: 7,8 мл.

Д. Расчёт pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксидов

Пример. Вычислить pH начала осаждения и pH полного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если раствор содержит 0,5 моль/л ионов $\text{Fe}(\text{III})$. $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 6,3 \cdot 10^{-38}$

Решение.

$$\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3, \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}}.$$

Расчёт pH начала осаждения

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{0,5}} = 5,01 \cdot 10^{-13}; \quad p\text{OH} = 12,3; \quad pH = 1,7.$$

Осаждение считается полным, если концентрация осаждаемого иона достигает 10^{-6} моль/л.

Расчёт pH полного осаждения

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,98 \cdot 10^{-11}; \quad p\text{OH} = 10,4; \quad pH = 3,6.$$

Ответ: $pH=1,7$; $pH=3,6$.

Рассчитанная величина pH в этом примере указывает на полноту осаждения. $Fe(OH)_3$ может быть осаждён и при $pH=3,6$, но останется в коллоидном виде и будет проходить через фильтр до $pH=6,6$.

Рассчитанная величина pH осаждения гидроксидов нуждается в экспериментальном подтверждении, потому что табличные ПР не учитывают комплексообразования, осаждения основных солей и увеличения растворимости из-за наличия электролитов (солевой эффект).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите важнейшие операции гравиметрического анализа.
2. Укажите точность аналитических весов.
3. Какой избыток реагента-осадителя обычно используется?
4. Опишите процесс промывания осадков декантацией.
5. Приведите расчётную формулу для фактора пересчёта.
6. С какой целью высушенный и прокалённый осадок помещают в эксикатор?
7. Напишите формулу для расчёта такой навески вещества, содержащего железо, которую следует взять, чтобы процентное соотношение железа в этом веществе можно было найти умножением массы прокалённого осадка Fe_2O_3 на 100.
8. В каком случае при определении кальция погрешности при взвешивании меньше: при гравиметрической форме CaO или $CaC_2O_4 \cdot H_2O$?
9. Когда потеря одного и того же количества осадка значительно снизит результаты анализа: при определении фосфора в виде $Mg_2P_2O_7$ ($(NH_4)_3PO_4 \cdot MoO_3$)?
10. Почему величины pH осаждения гидроксидов, рассчитанные по табличным величинам ПР, следует использовать с некоторой осторожностью?

2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Определение железа в растворе, содержащем хлорид железа (III).

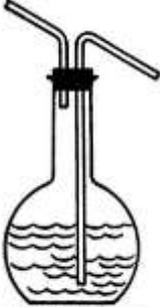
Цель работы:

1. Научиться проводить осаждение, фильтрование, промывание, взвешивание на демпферных весах.
2. Научиться проводить расчёты по гравиметрическому методу.

Порядок выполнения лабораторной работы

Цель выполнения операции	Последовательность выполнения операций	Примечания и формулы для расчёта
1	2	3
<i>Первое занятие</i>		
Подготовка раствора	1. Получите анализируемый раствор (задачу вашего номера). Добавьте в стакан 2 – 3 капли азотной кислоты для подавления гидролиза, нагрейте	Раствор не должен кипеть, чтобы из-за разбрызгивания не было потерь
Осаждение Fe(OH) ₃	2. К горячему раствору по каплям прибавьте 10 %-й раствор гидроксида аммония до слабого, но ясного запаха аммиака. Содержимое стакана хорошо перемешайте стеклянной палочкой и для уменьшения адсорбции разбавьте 30 – 40 мл горячей дистиллированной воды	Осаждение проводится в вытяжном шкафу! $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
Проверка полноты осаждения	3. Хорошо перемешайте содержимое стакана. Дайте осадку собраться на дне стакана. Когда жидкость над осадком просветлеет, добавьте 1 – 2 капли гидроксида аммония	Если в месте падения капль NH ₄ OH не появляется муть, приступите к фильтрованию
Подготовка к фильтрованию	4. Возьмите воронку для фильтрования и беззольный фильтр. Заправьте фильтр. Поместите воронку в коническую колбу	
Фильтрование	5. Сливайте на фильтр жидкость с осадка, стараясь не взмутить осадок. Чтобы жидкость стекала без разбрызгивания, пользуйтесь палочкой. Палочка не касается жидкости на фильтре. Она должна находиться либо над фильтром, либо храниться в стакане. Класть палочку на стол нельзя, так как при этом будут потеряны оставшиеся на ней частицы	

Продолжение таблицы

1	2	3
	осадка. Фильтрование продолжают до тех пор, пока ещё можно сливать жидкость с отстоявшегося осадка	
Промывание	6. Промывание проводите сначала декантацией горячим 2 %-ым раствором NH_4OH . Промывание декантацией проведите 3 раза	
	7. После этого осадок количественно, т. е. нацело, переносят на фильтр. Промывание осадка продолжают на фильтре раствором из промывалки. Промывают стакан и палочку. Приставшие к стенкам частички осадка снимают, протирая стенки стакана и его дно кусочками фильтровальной бумаги и помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником. Другим кусочком обтирают саму палочку и помещают оба кусочка на фильтр. Струю жидкости из промывалки осторожно направляют вдоль окружности фильтра, стараясь постепенно смыть осадок в самую нижнюю часть фильтра	 <p>Промывалка</p> <p>Потеря даже одной капли суспензии может испортить анализ</p>
Проба на полноту промывания	8. Подставляйте под воронку чистую пробирку и, собрав 1 – 2 мл стекающей с фильтра жидкости, добавьте 2 капли раствора AgNO_3 (или $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). Промывание осадка на фильтре продолжайте до полного удаления ионов Cl^- , до отсутствия белой мути при добавлении реактива к фильтрату	Наличие в осадке хлорид-ионов занижает результат анализа
Перевод осадка в тигель	9. Получите тигель и запишите в тетрадь его номер. Чтобы без потерь перенести фильтр с осадком в тигель, осторожно отделяют его от воронки, загибая края фильтра внутрь так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумагой. Затем фильтр вытягивают из воронки, взяв за внешнюю поверхность в той его части, где он состоит из трех слоев бумаги, и помещают в тигель. Тигель с осадком сдают для высушивания и прокаливания	Прокаливание: $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
	10. Вылейте фильтрат, вымойте сдайте посуду, приведите в порядок рабочее место	

Окончание таблицы

Второе занятие		
Ход работы	1. Получите тигель своего номера, находящийся в эксикаторе. Помните, что открывая эксикатор, крышку сдвигают горизонтально, в сторону, а не поднимают вверх	
Взвешивание	2. Получите разновес под личный документ. Определите массу тигля вместе с осадком на аналитических весах. Запишите в тетрадь массу тигля с осадком с точностью 4 знака после запятой	
	3. Высыпьте осадок из тигля на листок бумаги, упакуйте осадок как порошок в аптеке (на случай повторного взвешивания)	
	4. Взвесьте пустой тигель. Запишите в тетрадь массу тигля. Приведите в порядок рабочее место у весов, сдайте разновес	
Вычисление массы железа	5. Вычислите массу осадка ($m_{ГФ}$). Запишите в тетрадь формулу для расчета массы определяемого соединения в общем виде. Подставьте в эту формулу необходимые величины, произведите вычисления	$m_{ГФ} =$ $m_{\text{тигля с осадком}} - m_{\text{тигля}}$
	6. Проверьте результат расчета у преподавателя. Если результат признан хорошим, переходите к выполнению задания. Если результат неудовлетворителен, внимательно проверьте вычисления. Ошибка в расчете отсутствует – повторите определение массы осадка	
	7. Напишите уравнения реакций, происходящих при определении массы железа гравиметрическим методом. Напишите формулу для фактора пересчета и вычислите его величину	
	8. Приведите в порядок рабочее место	

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Рассчитать pH начала осаждения и pH полного осаждения $Bi(OH)_3$, если раствор содержит 0,17 моль/л ионов $Bi(III)$. $PR Bi(OH)_3 = 4,3 \cdot 10^{-31}$.

Ответ: 4,1 и 5,9.

2. Вычислить pH начала осаждения и pH полного осаждения $Cr(OH)_2$, если раствор содержит 0,151 моль/л ионов Cr^{2+} . $PR Cr(OH)_2 = 1,6 \cdot 10^{-20}$.

Ответ: 4,5 и 7,1.

3. Минерал, содержащий Cu_2O , перевели в раствор, осадили ионы меди хинальдиновой кислотой. Масса высушенного $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$ составила 0,2036 г. Рассчитать массу Cu_2O , переведенную в раствор.

Ответ: 0,0342 г.

4. Руду, содержащую серебро, растворили, осадили ионы серебра в виде Ag_2S , вес которого после высушивания равен 0,1327 г. Сколько граммов Ag_2S было растворено?

Ответ: 0,1178 г.

5. Из навески 0,3000 г минерала, содержащего марганец, выделили осадок $MnCO_3$, после прокаливания которого получили 0,2103 г пирофосфата марганца $Mn_2P_2O_7$. Вычислить массовую долю марганца и карбоната марганца в минерале.

Ответ: 27,14 и 56,78 %.

6. Рассчитать массовую долю железа и Fe_3O_4 в магнитном железняке, если из 1 г технического железняка получено 0,2994 г Fe_2O_3 .

Ответ: 41,88 и 57,88 %.

7. Железный колчедан содержит 2,1 % Co_3S_4 . Какую навеску минерала следует брать для анализа, чтобы получить 0,1 г прокаленного осадка $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$?

Ответ: 3,3 г.

8. Ванадий определяют, осаждая из раствора $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Сколько граммов титаномагнетита нужно взять для анализа, если эта руда содержит 2,5 % ванадия и нужно получить 0,15 г прокаленного осадка $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$?

Ответ: 0,97≈1 г.

г концентрата, содержащего 18,5 % никелина NiAs , перевели в раствор. Какой объем раствора диметилглиоксима (реактива Чугаева) концентрацией 0,104 моль/л нужно взять для осаждения никеля в виде $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$?

Ответ: 8 мл.

Навеску руды, содержащей 0,107 г Bi_2S_3 , перевели в раствор. Вычислить, сколько миллилитров 0,08 м раствора тионалида необходимо затратить для осаждения висмута как $\text{Bi}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NOS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 16 мл.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА ПО ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПО ВАРИАНТАМ

Вариант 1

1. Произведение растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ равно $2 \cdot 10^{-16}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида кобальта из децимолярного раствора CoCl_2 и pH полного осаждения.
2. Вычислите растворимость $\text{Co}(\text{OH})_2$ в воде (в г/л) и рассчитайте потерю массы этого осадка при промывании его в 200 мл воды. Допустимы ли такие потери?
3. Какую навеску железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует взять для анализа на содержание железа, если оно определяется в виде оксида железа (III), масса весовой формы 0,2 г?
4. Вычислите массовую долю серебра в сплаве, если из навески сплава массой 0,3578 г после соответствующей обработки получили 0,2675 г AgCl .

Вариант 2

1. Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно $1,6 \cdot 10^{-19}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида меди из децимолярного раствора CuCl_2 и pH полного осаждения.
2. Вычислите растворимость $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в воде (в г/л) и рассчитайте потерю массы этого осадка при промывании его в 200 мл воды. Допустимы ли такие потери?
3. Вычислите массу технического хлорида бария, содержащего около 98 % дигидрата хлорида бария, которую следует взять для получения 0,5 г сульфата бария.
4. Каково содержание CaO в известняке, если из навески 0,4000 г получено 0,4340 г CaSO_4 ?

Вариант 3

1. Произведение растворимости $\text{Be}(\text{OH})_2$ равно $5 \cdot 10^{-16}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из сантимольного раствора хлорида бериллия и pH полного осаждения.
2. Какой объем 0,25 М раствора щавелевой кислоты требуется для осаждения кальция из 0,3269 г кристаллогидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?
3. Какую навеску стали, содержащей около 5 % никеля, следует взять для определения никеля в виде кристаллического диметилглиоксимата? Молярная масса диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NOH})_2$ ($M = 116,1$ г/моль), масса весовой формы 0,2 г.
4. Для определения диоксида кремния в природном силикате была взята навеска силиката 0,5050 г. Масса тигля с прокаленным диоксидом кремния была 8,7360 г, а после обработки плавиковой кислотой и прокаливания она составила 8,4350 г. Рассчитайте содержание диоксида кремния в силикате.

Вариант 4

1. Произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равно $4 \cdot 10^{-38}$. Вычислить pH начала осаждения гидроксида из сантимольного раствора FeCl_3 и pH полного осаждения.
2. Вычислите растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде (в г/л) и рассчитайте потерю массы этого осадка при промывании его в 200 мл воды. Допустимы ли такие потери?
3. Какую навеску цемента, содержащего 28 % оксида магния, которую следует взять для определения магния в виде оксихинолята магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$, если гравиметрической формы формы 0,2 г?
4. Рассчитайте содержание железа в руде, если из навески руды 0,7020 г получено 0,4344 г Fe_2O_3 .

Вариант 5

1. Произведение растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ равно $5 \cdot 10^{-33}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из сантимольярного раствора AlCl_3 и pH полного осаждения.
2. Вычислите растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в воде (в г/л) и рассчитайте потерю массы этого осадка при промывании его в 100 мл воды. Допустимы ли такие потери?
3. Вычислите массу вещества, содержащего 60 % железа, которую необходимо взять для анализа, чтобы масса прокаленного осадка оксида железа (III) была равна 0,1800 г.
4. Вычислите массовую долю хлорида натрия в техническом образце сульфата натрия, если из навески образца массой 0,4500 г было получено 0,0196 г хлорида серебра.

Вариант 6

1. Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ равно $5 \cdot 10^{-12}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из раствора хлорида магния с концентрацией 0,02 моль/л и pH полного осаждения.
2. Какой объем соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) потребуется для осаждения свинца в виде PbCl_2 из 2,0 г сплава, содержащего 25 % Pb, при использовании полуторного избытка осадителя?
3. Какую навеску мрамора CaCO_3 надо взять для определения кальция в виде оксалата кальция? Масса гравиметрической формы 0,25 г.
4. Для определения лития навеску силикатной породы массой 0,9500 г обработали смесью фтороводородной и хлороводородной кислот. После извлечения хлорида лития безводным ацетоном раствор выпарили, остаток прокалили и превратили в сульфат лития, масса которого составила 0,3401 г. Вычислите массовую долю лития в силикатной породе.

Вариант 7

1. Произведение растворимости $\text{Co}(\text{OH})_3$ равно $4 \cdot 10^{-45}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из раствора кобальта с концентрацией 0,03 моль/л и pH полного осаждения.
2. Сколько граммов BaSO_4 ($PP=1 \cdot 10^{-10}$) остается в 200 мл раствора при осаждении BaCl_2 эквивалентным количеством H_2SO_4 ? Будет ли осаждение практически полным?
3. Рассчитайте массу пирита, содержащего 32 % серы, которую необходимо взять для анализа, чтобы получить примерно 0,35 г сульфата бария.
4. Из навески латуни, содержащей медь, цинк и свинец ($m=0,5$ г), получили гравиметрические осадки PbSO_4 , $m=0,0023$ г и $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, $m=0,4108$ г. Определите процентный состав латуни.

Вариант 8

1. Произведение растворимости $\text{Cd}(\text{OH})_2$ равно $2 \cdot 10^{-14}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида кадмия из децимолярного раствора Cd^{2+} и pH полного осаждения.
2. Сколько мл 1,2 %-го раствора диметилглиоксима $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ($\rho=1$ г/мл) требуется для осаждения Ni^{2+} из раствора, содержащего 150 мг NiCl_2 ?
3. Какой должна быть навеска чугуна с массовой долей серы 2 %, если при гравиметрическом определении серы получают сульфат бария массой 0,5 г?
4. Вычислите массовую долю меди в образце руды, если из 0,4320 г пробы получено 0,1985 г $\text{Cu}(\text{SCN})_2$.

Вариант 9

1. Произведение растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равно $1 \cdot 10^{-16}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из децимолярного раствора CrCl_3 и pH полного осаждения.

2. Вычислить объем раствора Na_2HPO_4 с массовой долей 4 % ($\rho=1$ г/мл) для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из раствора, полученного из 0,5228 г кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
3. Какую навеску соли, содержащей по массе 85 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ надо взять, чтобы получить в качестве гравиметрической формы не более 0,15 г Al_2O_3 ?
4. Рассчитать массовую долю карбоната магния в известняке, если из навески 0,9866 г в результате анализа получено 0,4105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Вариант 10

1. Произведение растворимости $\text{Be}(\text{OH})_2$ равно $5 \cdot 10^{-16}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из сантимольного раствора хлорида бериллия и pH полного осаждения.
2. Пробу 0,5625 г с 10,0 % BaO растворили в кислоте. Сколько граммов диэтилсульфата $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, учитывая 30 %-й избыток, нужно взять для осаждения BaSO_4 ?
3. Рассчитайте массу навески оксида фосфора (V) для определения фосфора в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, если масса гравиметрической формы 0,1 г.
4. Вычислите массовую долю FeSO_4 в образце технического железного купороса, если из навески массой 0,9200 г в результате анализа получили 0,2545 г Fe_2O_3 .

Вариант 11

1. Произведение растворимости $\text{Bi}(\text{OH})_3$ равно $3 \cdot 10^{-36}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида висмута из сантимольного раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и pH полного осаждения.
2. Вычислить объем раствора нитрата серебра с массовой долей 2 % для осаждения брома из 100 см³ раствора KBr с концентрацией 0,01 М.
3. Рассчитайте массу навески оксида молибдена (VI) для определения молибдена в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, если масса гравиметрической формы 0,1 г.

4. Из навески оксида меди массой 0,1200 г получили осадок оксихинолината меди $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ массой 0,5901 г. Вычислить формулу оксида меди.

Вариант 12

1. Произведение растворимости $\text{Mn}(\text{OH})_2$ равно $2,3 \cdot 10^{-13}$. Вычислить pH начала осаждения гидроксида из раствора сульфата марганца 0,02 моль/л и pH полного осаждения.
2. Вычислите объем раствора нитрата серебра с массовой долей 3,4 % для осаждения хлорида из 200 см³ раствора NaCl с молярной концентрацией 0,01 М.
3. Какую навеску купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для определения в нём меди в виде CuSCN , если максимальный вес гравиметрической формы 0,1 г?
4. Вычислить массовую долю FeO в образце технического железного купороса, если из навески массой 0,9200 г в результате анализа получили 0,2545 г Fe_2O_3 .

Вариант 13

1. Произведение растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ равно $1,6 \cdot 10^{-14}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из раствора соли никеля с концентрацией 0,001 М и pH полного осаждения.
2. Сколько граммов раствора аммиака с массовой долей 4 % требуется для осаждения железа из навески 0,6076 г железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$?
3. Какую навеску свинцовых белил $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ нужно взять для определения в них свинца в виде сульфата, если максимальный вес гравиметрической формы 0,1 г?
4. Из навески криолита массой 0,5430 г получили 0,0971 г оксида алюминия. Вычислите массовую долю гексафтороалюмината натрия (Na_3AlF_6) в криолите.

Вариант 14

1. Произведение растворимости $Pb(OH)_2$ равно $2 \cdot 10^{-14}$. Вычислите pH начала осаждения гидроксида из раствора нитрата свинца с концентрацией $0,05$ моль/л и pH полного осаждения.
2. Сколько граммов раствора с массовой долей аммиака 2% требуется для осаждения алюминия из навески $0,9556$ г алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$?
3. Вычислите фактор пересчета (гравиметрический фактор) для определения массы $KMnO_4$ по массе гравиметрической формы $Mn_2P_2O_7$.
4. Вычислите массовую долю кобальта в сплаве, если из навески образца массой $0,2520$ г после осаждения кобальта α -нитрозо- β -нафтолом получили прокаленный осадок Co_3O_4 массой $0,1214$ г.

Вариант 15

1. Произведение растворимости PbI_2 равно $8,7 \cdot 10^{-9}$. Рассчитайте потери этого осадка (в граммах) при промывании его в 200 мл воды.
2. Сколько миллилитров $0,25$ М раствора $(NH_4)_2C_2O_4$ потребуется для осаждения ионов кальция из раствора, полученного при растворении в соляной кислоте мела $CaCO_3$ массой $0,7$ г?
3. Из $25,0$ мл раствора медь выделена в виде осадка сульфида меди (I), масса которого после высушивания составила $0,1543$ г. Рассчитайте молярную концентрацию меди в растворе.
4. Определите формулу кристаллогидрата хлорида магния, если из навески его $0,4$ г получили $0,2191$ г $Mg_2P_2O_7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. 320 с.

Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия: в двух книгах: кн. 1. М.: Химия, 1990. 480 с.

Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.

Толстоусов В. Н., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Л.: Химия, 1986.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	4
1.1. Требования к осадкам	4
1.2. Выбор оптимальных условий осаждения	6
1.3. Отделение осадка от раствора.....	7
1.4. Получение гравиметрической формы и определение ее массы	9
1.5. Расчёты в гравиметрическом анализе	9
<i>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ</i>	13
2. Лабораторная работа.....	14
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ.....	17
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА ПО ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПО ВАРИАНТАМ.....	19
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	26

Учебное издание

Тамара Алахвердовна Асадова
Наталья Анатольевна Зайцева

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебно-методическое пособие
для выполнения лабораторных и контрольных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся среднего *профессионального*
образования специальности
20.02.01 – «Рациональное использование
природохозяйственных комплексов»

Редактор изд-ва *В.В. Баклаева*

Подписано в печать *05.05.2022 г.*
Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать на ризографе
Печ. л. 1,8. Уч.-изд. л. 1,55 Тираж 20 экз. Заказ №

Издательство УГГУ
620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
Уральский государственный горный университет



Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный
университет»

Н. А. Зайцева, Т. А. Асадова

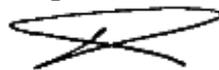
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

***Учебно-методическое пособие
для выполнения лабораторных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся среднего профессионального
образования***

**Екатеринбург
2021**

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный университет»

ОДОБРЕНО
Методической комиссией
горно-механического факультета
«17» сентября 2021 г.
Председатель комиссии



___ П. А. Осипов

Н. А. Зайцева, Т. А. Асадова

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

*Учебно-методическое пособие
для выполнения лабораторных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся среднего профессионального
образования*

*Рецензент: Т. И. Красненко, д-р хим. наук, профессор, ведущий науч. сотрудник
лаборатории оксидных систем ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург*

Учебно-методическое пособие рассмотрено на заседании кафедры химии
16 сентября 2021 г. (протокол № 1) и рекомендовано для издания в УГГУ

Зайцева Н. А., Асадова Т. А.

- 317 **КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ:** учебно-методическое пособие для выполнения лабораторных работ курса «Аналитическая химия» для учащихся *среднего профессионального образования* / Н. А. Зайцева, Т. А. Асадова. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2021. – 35 с.

В учебно-методическом пособии изложены краткие сведения о качественных реакциях в неорганической химии. Пособие содержит необходимые сведения для выполнения лабораторных работ по качественному анализу катионов и решения задач.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов всех специальностей.

© Зайцева Н. А., Асадова Т. А., 2021
© Уральский государственный
горный университет, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Качественная реакция – химическая реакция, с помощью которой можно определить наличие в растворе того или иного вещества или его фрагмента (катиона, аниона, функциональной группы). Качественная реакция на ионы позволяет обнаружить («открыть») в растворе присутствие соответствующих ионов. При обнаружении открываемого иона обычно фиксируют появление аналитического сигнала — образование осадка, изменение окраски раствора, появление запаха и т. д.

Требования к качественным реакциям

1. Экспрессность (реакция должна протекать быстро).
2. Высокая чувствительность.
3. Селективность или специфичность.
4. Необратимость.

Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора.

Существенной характеристикой анализа является селективность (избирательность).

По избирательности реагенты можно разделить на три группы:

1. *Специфические реагенты* – реактивы, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество (ион),

например: крахмал для обнаружения I_2 (синяя окраска); щёлочь для обнаружения NH_4^+ (запах аммиака).

Специфические реакции – реакции, которые дают возможность открывать одни ионы в присутствии различных других ионов.

2. *Селективные реагенты* – реактивы, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить небольшое число веществ. Например, диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe (II), Co (II), Ni (II), Zr (IV), Th (IV).

3. *Групповые реагенты* – используются в систематическом анализе смеси катионов и взаимодействуют со всеми катионами одной аналитической группы.

Реакции, позволяющие обнаружить искомые ионы в отдельных порциях сложной смеси при условии устранения влияния других ионов, называют **дробными реакциями**, а метод анализа, основанный на применении дробных реакций, называют **дробным анализом**. При этом порядок обнаружения катионов и анионов не имеет особого значения. При **систематическом анализе**, в отличие от дробного, соблюдается определенный порядок разделения и последующего открытия ионов. К обнаружению ионов приступают лишь после удаления из раствора всех других ионов, мешающих открытию. **Систематический** (групповой) анализ применяют при невозможности использования дробного анализа. На основе растворимости их солей или других соединений ионы делят на аналитические группы, на основании различных классификаций катионов разработаны разные методы систематического анализа катионов.

Методы систематического анализа

1. Сероводородный – основан на разной растворимости сульфидов и хлоридов в зависимости от *pH*-среды.

2. Аммиачно-фосфатный – основан на разной растворимости фосфатов.

3. Кислотно-основной – основан на разной растворимости в кислотах и основаниях гидроксидов и солей (табл. 1).

Таблица 1

Классификация катионов по кислотно-основному методу

Группа	Катионы	Групповой реактив	Характеристика группы
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	–	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	2M HCl	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	2M H_2SO_4	Сульфаты нерастворимы в воде, кислотах и щелочах
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+},$ * $\text{As}^{3+}, * \text{As}^{5+}, \text{Sn}^{2+},$ Sn^{4+}	4M NaOH (избыток)	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+},$ $\text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	2M NaOH (25 % NH_4OH)	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиаке
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Hg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	25% NH_4OH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака с образованием аммиакатов

* As^{3+} и As^{5+} гидроксидов не образуют.

Лабораторная работа № 1

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ ЖЕЛЕЗА

Цель работы: познакомиться с качественными реакциями на катионы железа, определить наиболее подходящие реактивы для открытия Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Для получения аналитического сигнала в качественном анализе используют химические реакции разных типов: реакции ионного обмена (осаждение, нейтрализация), окислительно-восстановительные, комплексообразование. Для обнаружения ионов железа возможно использование всех типов реакций.

Реакции ионного обмена в качественном анализе

Опыт 1. Действие щелочей на катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

В две пробирки налейте по 1 мл растворов FeCl_3 и FeSO_4 , добавьте по 1 мл раствора щёлочи в каждую пробирку. Сравните полученные осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, составьте уравнения обеих реакций. Растворимы ли полученные гидроксиды железа в избытке щёлочи?

Опыт 2. Действие раствора аммиака на катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

В две пробирки налейте по 1 мл растворов солей железа (III) и железа (II), добавьте по 1 мл разбавленного раствора гидроксида аммония в каждую пробирку. Сравните полученные осадки

с осадками из первого опыта. Составьте уравнения реакций. Проверьте действие избытка концентрированного гидроксида аммония на оба осадка: образуют ли ионы железа аммиачные комплексы?

Реакции окисления-восстановления

Опыт 3. Действие окислителей на катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

а) В две пробирки налейте по 1 мл растворов солей Fe^{2+} и Fe^{3+} , добавьте по 2 мл раствора серной кислоты. В обе пробирки прилейте раствор перманганата калия, в какой из них наблюдается обесцвечивание KMnO_4 ? Запишите уравнение реакции, учитывая, что в кислой среде перманганат-ионы восстанавливаются до ионов Mn^{2+} , уравняйте его методом электронно-ионного баланса.

б) В две пробирки налейте по 1 мл растворов солей Fe^{2+} и Fe^{3+} , добавьте по 2 мл раствора серной кислоты. В обе пробирки прилейте раствор бихромата калия, в какой из них наблюдается изменение окраски раствора? Запишите уравнение реакции, учитывая, что бихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до ионов Cr^{3+} , уравняйте его методом электронно-ионного баланса.

Опыт 4. Действие восстановителей на катионы Fe^{3+} и Fe^{2+}

В две пробирки налейте по 1 мл растворов солей Fe^{2+} и Fe^{3+} , добавьте по 1 мл раствора йодида калия. Какая из солей железа проявила окислительные свойства? Запишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса.

Реакции с участием комплексных ионов

Опыт 5. Реакция ионов железа с роданидом аммония

В две пробирки налейте по 1 мл раствора FeCl_3 и FeSO_4 , добавьте по 1 мл раствора роданида аммония NH_4SCN в каждую пробирку. В какой из пробирок наблюдается образование роданида железа красного цвета? Составьте уравнение реакции.

Опыт 6. Реакция ионов железа с реактивом Чугаева

В две пробирки налейте по 1 мл раствора соли железа (III) и железа (II), добавьте по 1 мл раствора аммиака и по 1 капле раствора диметилглиоксима ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$). Для какого иона железа наблюдается образование окрашенного внутрикомплексного соединения с реактивом Чугаева? Составьте уравнение реакции образования диметилглиоксимата железа $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$.

Опыт 7. Берлинская лазурь и турнбуллева синь

На растворы FeCl_3 и FeSO_4 подействуйте каплей раствора жёлтой кровяной соли (гексацианоферрата (II) калия). В каком случае наблюдается выпадение синего осадка? Запишите уравнение реакции, предполагая, что выпавший осадок берлинской лазури имеет состав $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

На растворы FeCl_3 и FeSO_4 подействуйте каплей раствора красной кровяной соли (гексацианоферрата (III) калия). В каком случае наблюдается выпадение синего осадка? Запишите уравнение реакции, предполагая, что выпавший осадок турнбуллевой сини

имеет состав $\text{Fe}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Сделайте вывод, какой кровяной солью можно открыть ион Fe^{2+} , и с помощью какой обнаруживается ион Fe^{3+} .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что произойдет с зеленоватым осадком $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при добавлении к нему раствора перекиси водорода H_2O_2 ? Запишите уравнение реакции, уравняйте его методом электронно-ионного баланса.

2. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов растворов FeCl_3 и NaOH , если $\text{P.P.}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 3,8 \cdot 10^{-38}$, а концентрации растворов 0,001 моль/л? Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов растворов FeSO_4 и NaOH , если $\text{P.P.}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 4,8 \cdot 10^{-16}$, а концентрации обоих растворов 0,001 моль/л?

3. Какой объём соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л требуется для полного растворения осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ массой 0,5 г?

4. Реакция образования окрашенного роданида железа (опыт 3) является обратимой. Запишите выражение для константы равновесия этой реакции. Какими способами, согласно принципу Ле-Шателье, можно сместить равновесие в сторону образования окрашенного продукта?

5. Запишите уравнения реакций первичной и вторичной диссоциации красной и жёлтой кровяных солей. Почему чаще всего именно цианид-ионы используются для маскирования ионов железа в растворах?

6. Подвергаются ли соли железа гидролизу? Запишите уравнения взаимодействия с водой для FeCl_3 и FeSO_4 , определите тип гидролиза и кислотность среды раствора. Какую окраску приобретёт лакмус в этих растворах?

Лабораторная работа № 2

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

Цель работы: познакомиться с качественными реакциями на ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , выполняемыми пробирно, капельно, и с использованием экстракции, определить наиболее подходящие реакции для открытия каждого иона.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено данным методом допустимой погрешностью. Предел обнаружения в значительной степени зависит от условий протекания реакции. Обычно для обнаружения ионов применяют реакции с пределом обнаружения 10^{-7} г (0,1 мкг) в 1 мл раствора.

Приемы для обеспечения низкого предела обнаружения

1. *Капельный анализ* – метод микрохимического анализа, в котором качественную реакцию проводят с использованием капли раствора. Реакции выполняют на стеклянной или фарфоровой пластинке, фильтровальной бумаге (иногда предварительно пропитанной раствором реагента и высушенной). Пределы обнаружения веществ 0,1–0,001 мкг в капле объемом 50 мм³. Минимальные пределы обнаружения достигаются при выполнении анализа на фильтровальной бумаге.

2. *Микрористаллоскопический анализ* – метод анализа, основанный на реакциях образования кристаллических осадков с

характерной формой кристаллов, для рассмотрения которых используется микроскоп.

3. *Экстракция* – процесс перевода вещества из водной фазы в органическую, используется для разделения и концентрирования веществ.

4. *Флотация* – процесс разделения мелких твёрдых частиц в водной суспензии или растворе, основанный на их избирательной адсорбции на границах раздела фаз в соответствии с их смачиваемостью, используется для разделения и концентрирования.

5. *Метод «умножающихся реакций»* – ряд последовательных реакций, в результате которых получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаруживаемого вещества.

6. *Каталитические реакции.*

Реакции в пробирке (в растворе)

Опыт 1. Действие щелочей на катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

В три пробирки налейте по 1 мл растворов солей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , добавьте по 1 мл разбавленного раствора щёлочи в каждую пробирку. Составьте уравнения реакций образования синего $\text{Co}(\text{OH})_2$, голубого $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и зелёного $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Подействуйте на каждый полученный осадок избытком концентрированной щёлочи, составьте уравнения реакций образования гидроксидов кобальта (II), никеля (II) и меди (II).

Опыт 2. Действие раствора аммиака на Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

В три пробирки налейте по 1 мл растворов солей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , добавьте по 1 мл разбавленного раствора аммиака в каждую пробирку. Сравните полученные осадки с осадками из первого опыта. Составьте уравнения реакций.

Проверьте действие избытка концентрированного гидроксида аммония на полученные осадки, запишите уравнения реакций, учитывая, что в аммиачных комплексах кобальта и никеля координационное число комплексообразователя равно 6, а медь удерживает только 4 лиганда.

Разрушаются ли полученные аммиакаты раствором кислоты?

Опыт 3. Реакции с желтой кровяной солью

В три пробирки налейте по 1 мл растворов солей Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , добавьте по 1 мл разбавленного раствора гексацианоферрата (II) калия в каждую пробирку. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций, учитывая, что все осадки получены в результате полного ионного обмена.

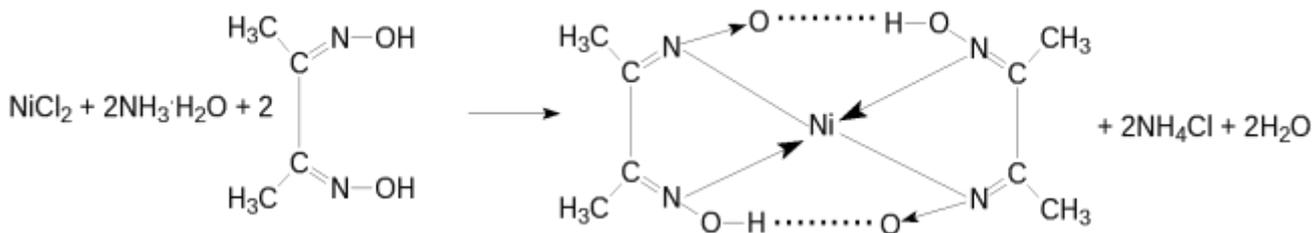
Капельные реакции на фильтровальной бумаге

Опыт 4. Реакция катионов Ni^{2+} с реактивом Чугаева

На сухую фильтровальную бумагу поместите несколько капель раствора соли никеля (II), добавьте каплю раствора аммиака и каплю раствора диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (реактив Чугаева). Сравните наблюдаемый аналитический сигнал с реакцией образования

диметилглиоксимата железа (II), выполненной в предыдущей работе.

Запишите уравнение реакции



Проведите аналогичную реакцию с растворами меди (II) и кобальта (II). Какой из этих ионов может мешать определению ионов никеля и почему?

Опыт 5. Капельная реакция ионов Co^{2+} с роданидом аммония

Поместите на сухую фильтровальную бумагу несколько капель раствора хлорида кобальта (II), добавьте кристаллы сухой соли NH_4SCN , при необходимости добавьте ещё одну каплю раствора. Как изменилась окраска кристаллов? Составьте уравнение реакции образования комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.

Обнаружение катионов с использованием экстракции

Опыт 6. Реакция ионов Co^{2+} с роданидом аммония

Поместите в пробирку несколько капель раствора хлорида кобальта (II), добавьте кристаллы сухой соли тиоцианата (роданида) аммония. Как изменилась окраска раствора?

Чувствительность этой реакции можно повысить с помощью экстракции окрашенного комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ органическим

растворителем. Добавьте к полученному раствору несколько капель изоамилового спирта, взболтайте. Дождитесь разделения в пробирке водной и спиртовой фаз. Что при этом наблюдается?

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения реакций первичной и вторичной диссоциаций гексаамминкобальта (II), гексаамминникеля (II), тетраамминмеди (II). Запишите формулы для константы нестойкости.

2. Для открытия ионов Ni^{2+} с помощью диметилглиоксима при реакции на капельной пластинке предел обнаружения Ni^{2+} – 0,16 мкг; в пробирке можно обнаружить 1,4 мкг Ni^{2+} в 1 мл. Предел обнаружения можно уменьшить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом. Если осадок диметилглиоксимата никеля (II) флотируется на границе раздела фаз «вода – изоамиловый спирт», то предел обнаружения ионов Ni^{2+} понижается до 0,002 мкг. Определите минимальную молярную концентрацию ионов Ni^{2+} , открываемых каждым из способов.

3. Окисление тиосульфат-ионов ионами железа (III) ускоряется в присутствии ионов меди (каталитическая реакция). Время обесцвечивания тиоцианата железа (III) тиосульфатом натрия в отсутствие меди около двух минут. В присутствии ионов Cu^{2+} раствор тиоцианата железа (III) обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди – 0,02 мкг в 1 мл. Определите минимальную молярную концентрацию ионов Cu^{2+} , соответствующую этому пределу обнаружения.

Лабораторная работа № 3

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}

Цель работы: познакомиться с качественными реакциями на ионы Al^{3+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} , научиться использовать амфотерность их гидроксидов в химическом анализе, определить наиболее подходящие реакции для открытия каждого иона.

Для проведения каждой качественной реакции необходимо соблюдать определенные условия, основные из которых: pH -среды; температура; концентрации реагентов; присутствие определенных веществ; отсутствие мешающих ионов или веществ. Для протекания многих реакций необходима среда с определенным значением pH водного раствора. Значение pH можно контролировать с помощью индикаторов или прибора pH -метра. Для поддержания нужного значения pH при необходимости используют соответствующие буферные растворы.

Буферные растворы — это растворы, способные сохранять постоянное значение pH при разбавлении водой или добавлении к ним определенного количества сильных кислот или оснований. В состав буферной смеси входят в определенном количественном соотношении слабые кислоты и их соли с сильными основаниями или слабые основания и их соли с сильными кислотами.

Амфотерность гидроксидов алюминия, цинка и хрома (III) позволяет отделять их от остальных катионов действием растворов щелочей различной концентрации.

Опыт 1. Действие щелочей на катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}

В три пробирки налейте по 1 мл растворов хлоридов алюминия, хрома и цинка, добавьте по несколько капель очень разбавленного раствора щёлочи в каждую пробирку до образования нерастворимых гидроксидов. Составьте уравнения реакций. Подействуйте на каждый полученный осадок избытком щёлочи до полного растворения, составьте уравнения реакций образования тетрагидроксоалюмината, тетрагидроксоцинката и гексагидроскохромата натрия.

Опыт 2. Действие раствора аммиака на ионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}

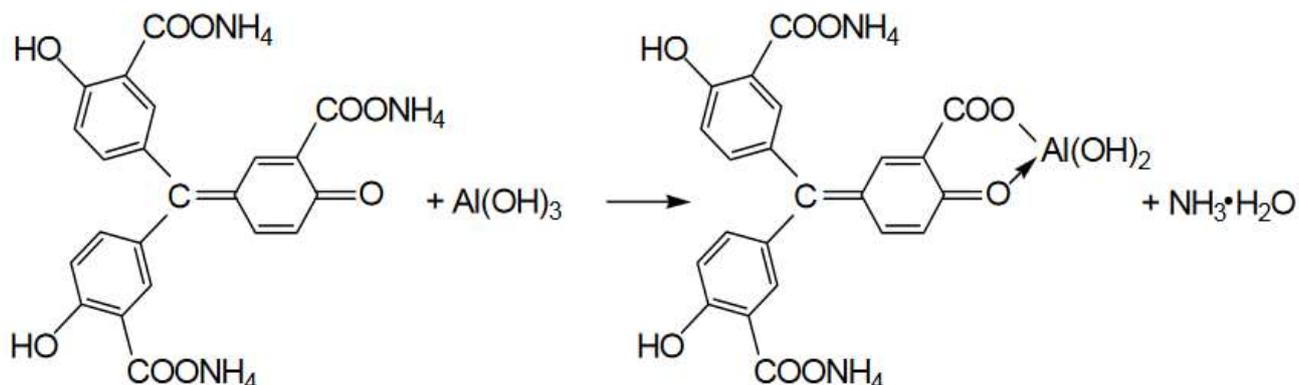
В три пробирки налейте по 1 мл растворов хлоридов алюминия, хрома и цинка, добавьте по 1 мл разбавленного раствора аммиака в каждую пробирку. Сравните полученные осадки с осадками из первого опыта. Составьте уравнения реакций образования соответствующих гидроксидов.

Проверьте действие избытка концентрированного гидроксида аммония на полученные осадки. Какие гидроксиды растворяются частично или полностью? Составьте реакцию комплексообразования, учитывая, что в образующихся аммиакатных комплексах координационное число каждого комплексообразователя вдвое больше, чем модуль его степени окисления.

Опыт 3. Реакция ионов алюминия с алюминоном

В пробирку поместите 3–4 капли раствора соли алюминия, при необходимости 2–3 капли раствора уксусной кислоты и 3–5 капель 0,01 %-го раствора алюминона ($C_{21}H_{11}O_9(NH_4)_3$). Смесь нагрейте на

водяной бане, добавьте несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции и выпадения красного хлопьевидного осадка алюминиевого лака.



Опыт 4. Реакция ионов цинка с желтой кровяной солью

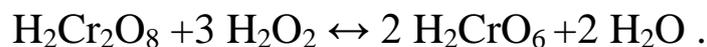
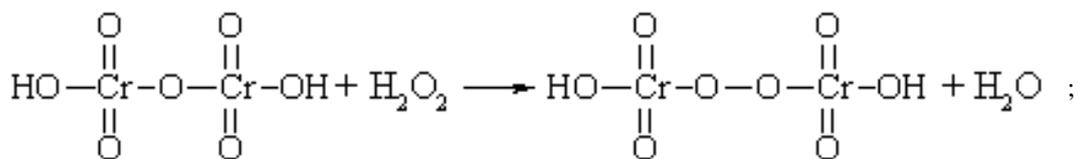
В пробирке к 1 мл раствора ZnCl_2 добавьте 1 мл раствора гексацианоферрата (II) калия. Наблюдайте выпадение белого осадка $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$. Составьте уравнение этой реакции ионного обмена.

Опыт 5. Восстановительные свойства ионов хрома (III)

В пробирку поместите 2–3 капли раствора соли хрома (III), прибавьте 4–5 капель 2 моль/л раствора щёлочи NaOH до растворения осадка, и 2–3 капли 3 % раствора перекиси водорода H_2O_2 . Нагревайте до изменения зеленой окраски раствора на желтый цвет (цвет хромат-ионов CrO_4^{2-}). Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, расставьте коэффициенты методом электронно-ионного баланса.

Опыт 6. Образование надхромовой кислоты

К жёлтому раствору хромата натрия, полученному в предыдущем опыте, прибавьте 5 капель пероксида водорода H_2O_2 , ~0,5 мл изоамилового спирта, тщательно перемешайте и прибавьте по каплям раствор серной кислоты (1 моль/л). Верхний органический слой окрашивается в интенсивно синий цвет за счёт экстракции образовавшейся надхромовой кислоты H_2CrO_6 . Запишите уравнение реакции, протекающее через образование дихромовой кислоты, и её последующее окисление перекисью водорода:



Составьте электронно-ионный баланс для этой реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации солей, полученных в первом опыте: тетрагидроксоалюмината, тетрагидроксоцинката и гексагидроскохромата натрия.

2. Напишите выражение константы нестойкости для комплексных ионов тетраамминцинка и гексаамминхрома, полученных во втором опыте.

3. Напишите уравнения диссоциаций хромовой, дихромовой и надхромовой кислот.

Лабораторная работа № 4

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} МЕТОДОМ ОСАДОЧНОЙ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы: познакомиться с разделением и идентификацией катионов методом бумажной хроматографии.

Хроматография – физико–химический метод разделения веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях.

Анализируемые компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами. Неподвижной фазой служит твердое вещество – сорбент. Подвижной фазой является жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу – элюент. Элюент в процессе хроматографирования перемещается вдоль сорбента, так что частицы анализируемых веществ могут многократно переходить из подвижной фазы в неподвижную и наоборот. Разделение веществ с помощью хроматографии основано на различном сродстве разделяемых компонентов к подвижной и неподвижной фазам.

Бумажная хроматография – вид хроматографии, в котором носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага. Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги, главным образом за счет капиллярных сил. Бумажная хроматография отличается простотой, экспрессностью, наглядностью разделения, высокой чувствительностью (можно определить 10–20 мкг вещества с точностью 5–7 %).

Опыт 1. Подготовка фильтровальной бумаги

Два фильтра «синяя лента» диаметром 45 мм смочите 5 %-ым раствором йодида калия, опуская фильтры в раствор пинцетом. Высушите фильтры на воздухе в чашке Петри.

Опыт 2. Получение первичной осадочной хроматограммы

В центр каждого высушенного фильтра нанесите пипеткой каплю анализируемой смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} и Pb^{2+} , после её полного впитывания нанесите еще одну, дайте ей впитаться. Катионы анализируемой смеси вступают в реакцию с KI, которым пропитан фильтр, образуя осадочную хроматограмму, зоны которой имеют цвета осадков AgI (жёлтый), HgI_2 (оранжевый), PbI_2 (ярко-желтый).

Полученные хроматограммы необходимо промыть дистиллированной водой. Для промывания хроматограмм нанесите на фильтры 2–3 капли дистиллированной воды, внося каждую последующую каплю после впитывания предыдущей до увеличения размера зон в два–три раза. Высушите обе осадочные хроматограммы, заполните табл. 1, составьте уравнения реакций образования осадков.

Таблица 1

Первичная хроматограмма смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
1. Первая – хорошая адсорбция (в центре фильтра)		
2. Вторая – средняя адсорбция		
3. Третья – плохая адсорбция (края фильтра)		

Опыт 3. Получение проявленной осадочной хроматограммы

Анализируя первичную хроматограмму, легко определить катионы Hg^{2+} (оранжевая зона в центре) и Pb^{2+} (ярко-желтая зона по периферии). Бледно-желтая окраска AgJ либо видна плохо (из-за маскировки оранжевым HgJ_2 и ярко-желтым PbJ_2), либо не видна совсем. Для того, чтобы явно видеть зону серебра, первичную хроматограмму на одном из фильтров необходимо проявить.

Для проявления хроматограммы внесите в центр фильтра каплю раствора NaOH . При этом йодид свинца растворится в NaOH с образованием бесцветного плюмбита натрия Na_2PbO_2 , йодид ртути останется неизменным, бледно-жёлтое пятно йодида серебра постепенно почернеет вследствие превращения гидроксида серебра (I) в оксид серебра (I), который затем разложится до свободного серебра.

Заполните табл. 2, составьте уравнения всех протекающих при проявке первичной хроматограммы реакций.

Таблица 2

Вторичная хроматограмма смеси катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}

Зона адсорбции	Цвет зоны	Ион
1. Первая – хорошая адсорбция (в центре фильтра)		
2. Вторая – средняя адсорбция		
3. Третья – плохая адсорбция (край фильтра)		

По результатам работы сделайте вывод об эффективности метода бумажной хроматографии для дробного открытия катионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} при их совместном присутствии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие процессы лежат в основе хроматографического анализа?
2. Вычислите ПР йодида свинца (II), если известно, что растворимость его равна 0,03 г на 0,1 кг воды.
3. Выпадет ли осадок при взаимодействии равных объемов растворов AgNO_3 и KI , если концентрации обоих растворов 0,001 моль/л, а произведение растворимости йодида серебра ПР (AgI) = $8,3 \cdot 10^{-17}$.
4. В избытке йодида калия осадок йодида ртути (II) растворяется без изменения степеней окисления элементов с образованием комплексного соединения тетраидомеркурата калия. Составьте уравнение этой реакции, а также уравнения первичной и вторичной диссоциаций полученного соединения, запишите выражение для константы нестойкости комплексного иона.
5. Оксид серебра (I) неустойчив на воздухе, поэтому он используется не в чистом виде, а в аммиачном растворе (реактив Толленса). При взаимодействии гидроксида аммония и оксида серебра (I) образуется гидроксид диамминсеребра (I). Составьте уравнение этой реакции, а также уравнения первичной и вторичной диссоциаций полученного соединения, запишите выражение для константы нестойкости комплексного иона.
6. Дайте определения терминам «элюент», «сорбент», «элюат», «подвижная фаза», «неподвижная фаза», «сорбция», «десорбция».

Лабораторная работа № 5

ДРОБНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ

Цель работы: с помощью качественных реакций определить, какая соль находится в каждой пробирке.

Ход работы

В двенадцати пронумерованных пробирках находятся следующие растворы соли:

Раствор бесцветный	Раствор может быть окрашенным
Хлорид аммония	Сульфат меди (II)
Хлорид кальция	Хлорид кобальта (II)
Сульфат марганца (II)	Хлорид никеля (II)
Сульфат железа (II)	Хлорид хрома (III)
Хлорид цинка	Хлорид железа (III)
Хлорид алюминия	
Нитрат свинца (II)	

После получения у преподавателя нескольких пробирок (по вариантам 3–6 шт.,) составьте в тетради таблицу для записи результатов анализа:

Качественный анализ растворов, номер (№) (запишите номера пробирок)

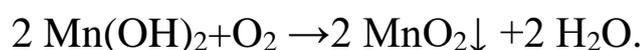
Испытуемый раствор	Добавленный реагент	Наблюдение	Предполагаемый состав	Вывод
Опыт № 1 «Открытие окрашенных ионов»				
№ 13	отсутствует	Раствор розовый	Ионы Co^{2+}	
№ 13	NaOH	Выпал синий осадок, при добавлении избытка щёлочи стал розовым	CoOHCl Co(OH)_2	В пробирке был CoCl_2
Опыт № 2 «Действие щелочей»				
№ 14				

Опыт 1. Открытие окрашенных ионов

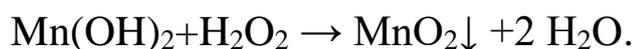
Опишите внешний вид растворов, сделайте предположения, какие растворы могут быть в каждой из пробирок, занесите их в таблицу. Наиболее вероятные предположения (для окрашенных растворов) проверьте с помощью соответствующих качественных реакций, взяв для анализа небольшую порцию испытуемого раствора. Составьте уравнения реакций, сделайте выводы.

Опыт 2. Действие щелочей на испытуемые растворы

Взяв пробы оставшихся исследуемых растворов (по 0,5 мл), подействуйте на них разбавленным раствором щёлочи, добавляя его по каплям. Занесите в таблицу аналитический сигнал: выделился запах аммиака, выпал неизменяющийся осадок, выпал осадок, растворимый в избытке щёлочи или темнеющий на воздухе. Обратите внимание, что гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$ проявляет амфотерные свойства, растворяясь в избытке щелочи с образованием плюмбита Na_2PbO_2 , а светло-бежевый гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ постепенно окисляется кислородом воздуха, что выглядит как потемнение раствора на границе с воздухом:

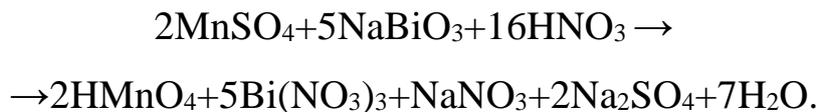


Эту реакцию можно сделать более наглядной, ускорив процесс окисления с помощью перекиси водорода:



Сделайте предположения о том, какие катионы находятся в пробирках. Проверьте предположения с помощью качественных реакций, для ионов Mn^{2+} кроме реакции с H_2O_2 можно использовать

ОВР с окислением марганца до розовых перманганат-ионов висмутатом натрия в сильноокислой среде:



Сделайте выводы, запишите уравнения выполненных реакций.

Опыт 3. Действие раствора аммиака на испытуемые пробы

Взяв пробы оставшихся исследуемых растворов (по 0,5 мл), подействуйте на них разбавленным раствором аммиака. Занесите в таблицу аналитический сигнал. Сделайте предположения о том, какие катионы находятся в пробирках. Проверьте предположения с помощью качественных реакций. Сделайте выводы, запишите уравнения выполненных реакций.

Опыт 4. Открытие неокрашенных ионов

Взяв пробы оставшихся исследуемых растворов (по 0,5 мл), проведите качественный анализ на катионы, которые остались не открытыми. Сделайте выводы, запишите уравнения выполненных реакций.

**ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ
ПО ТЕМЕ «КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ
В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»**

1. Две соли окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Одна из них бесцветна, и при лёгком нагревании её с концентрированной серной кислотой отгоняется жидкость, в которой растворяется медь; последнее превращение сопровождается выделением бурого газа. При добавлении к раствору второй соли раствора серной кислоты жёлтая окраска раствора изменяется на оранжевую, а при нейтрализации полученного раствора щёлочью восстанавливается первоначальный цвет. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

2. В двух сосудах находятся растворы неизвестных веществ. При добавлении к раствору первого вещества хлорида бария выпадает осадок белого цвета, нерастворимый в воде и кислотах. Осадок белого цвета выпадает также и при добавлении раствора нитрата серебра к пробе, отобранной из второго сосуда. При нагревании пробы первого раствора с гидроксидом натрия выделяется газ с резким запахом. При взаимодействии второго раствора с хроматом натрия выпадает осадок жёлтого цвета. Напишите уравнения описанных реакций.

3. Действием концентрированной серной кислоты на белые кристаллы при нагревании получен газ. При пропускании этого газа через раствор нитрата серебра выпал белый творожистый осадок. Кристаллы окрашивают пламя спиртовки в жёлтый цвет. Какая соль была взята для реакции? Приведите её формулу и название. Запишите уравнения реакций, описанных в тексте.

4. Порошкообразное вещество белого цвета окрашивает пламя горелки в оранжево-красный цвет. При действии соляной кислоты «вскипает» с выделением тяжёлого газа без цвета и запаха. Это вещество способно растворяться в воде при одновременном пропускании избытка углекислого газа. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

5. Некоторое кристаллическое вещество, окрашивающее пламя в жёлтый цвет, хорошо растворяется в воде. При добавлении к этому раствору нитрата серебра выпадает жёлтый осадок, не растворимый в разбавленной азотной кислоте. При действии на исходный раствор бромной воды образуется коричневое окрашивание. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

6. Для определения качественного состава белый, нерастворимый в воде порошок с зеленоватым оттенком подвергли

термическому разложению, в результате которого образовалось два оксида. Один из них — порошок чёрного цвета, при добавлении к которому раствора серной кислоты и последующем нагревании образовался раствор голубого цвета. Про другой известно, что это газ тяжелее воздуха, без цвета и запаха, играющий важную роль в процессе фотосинтеза. Запишите химическую формулу и название вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе исследования.

7. Для проведения исследования бесцветные кристаллы соли, которые при непродолжительном нахождении на воздухе приобрели голубой цвет, нагрели до выделения бурого газа и образования чёрного порошка. При пропускании над нагретым полученным порошком водорода наблюдалось появление красного налёта простого вещества — металла. Известно, что металл, образующий катион, входит в состав многих сплавов, например, бронзы. Запишите химическую формулу и название исследованной соли. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе исследования его свойств.

8. Для изучения состава соли был взят раствор, который разделили на две части. К первой части этого раствора добавили хлорид натрия, в результате чего выпал белый осадок. При добавлении ко второй части раствора цинковой стружки образовались серые хлопья металла, катионы которого обладают дезинфицирующим свойством. Известно, что выданная соль

используется для изготовления зеркал и в фотографии, а её анион является составной частью многих минеральных удобрений. Запишите химическую формулу и название вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе исследования.

9. Для изучения состава соли были взяты белые кристаллы хорошо растворимого в воде вещества, которое используется в хлебопечении и кондитерской промышленности в качестве разрыхлителя теста. В результате процесса термического разложения выданной соли образовались три вещества, два из которых при обычных условиях являются газами. При нагревании соли с гидроксидом натрия образуется газ, водный раствор которого используется в медицине под названием нашатырный спирт. Запишите химическую формулу и название вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе исследования.

10. Для установления качественного состава была изучена соль тяжёлого металла, оксид которого используется в производстве хрустального стекла. При термическом разложении соли образуется оксид этого металла и два газообразных вещества: одно из них — газ бурого цвета, а другое — важнейший компонент воздуха. При приливании к раствору выданной соли раствора йодида калия выпадает осадок ярко-жёлтого цвета. Запишите

химическую формулу и название вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе исследования.

11. Для определения качественного состава неизвестной соли азотной кислоты исследовали белое кристаллическое вещество. Это вещество при нагревании полностью разлагается без образования сухого остатка. При действии горячего раствора гидроксида натрия выделяется бесцветный газ с резким запахом, вызывающий посинение лакмусовой бумаги. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

12. В химической лаборатории хранится склянка с кристаллическим веществом белого цвета. При действии на него гидроксида натрия выделяется лёгкий, бесцветный газ с резким запахом, вызывающий посинение лакмусовой бумаги. При действии на него сильной кислоты выделяется бесцветный газ без запаха, вызывающий покраснение раствора лакмуса. При приливании к раствору этого вещества раствора гидроксида кальция выделяется нерастворимый в воде осадок. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

13. Кристаллическое вещество оранжевого цвета при нагревании значительно увеличивается в объёме за счёт выделения бесцветного газа и образует твёрдое вещество тёмно-зелёного

цвета. Выделившийся газ взаимодействует с литием даже при комнатной температуре. Продукт этой реакции гидролизуется водой с образованием газа с резким запахом, способного восстановить медь из её оксида. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

14. Для исследования свойств неизвестного вещества его концентрированный раствор разделили на две части. В пробирку с одной частью раствора поместили медную проволоку. При этом наблюдалось выделение бурого газа и растворение меди. При добавлении к другой части раствора силиката натрия наблюдалось образование бесцветного студенистого осадка. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

15. Для определения качественного состава неизвестной соли исследовали раствор голубого цвета. При добавлении горячего раствора сильной кислоты выделился газ с резким запахом жжёной резины, окрашивающий лакмус в красный цвет. При добавлении раствора аммиака сначала выпал голубой осадок, который затем растворился в избытке аммиака с образованием фиолетового раствора. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

16. Для определения качественного состава неизвестной соли исследовали её раствор желтоватого цвета. При добавлении раствора сильной кислоты появился резкий запах уксуса. При добавлении роданида аммония раствор приобрёл кроваво-красную окраску. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

17. Для определения качественного состава неизвестной соли исследовали её бесцветный раствор. При добавлении раствора разбавленной серной кислоты выделился газ с запахом тухлых яиц и выпал белый осадок, не растворимый в кислотах. При взаимодействии порции исходного раствора с хроматом натрия выпадает осадок жёлтого цвета. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

18. Для определения качественного состава было выдано кристаллическое вещество — средняя соль многоосновной кислоты, катион которой не является ионом металла. При взаимодействии данного вещества с гидроксидом натрия выделяется газ с резким раздражающим запахом, а при приливании к раствору выданного вещества раствора нитрата серебра выпадает осадок жёлтого цвета. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

19. Для определения качественного состава студентам было выдано бесцветное кристаллическое вещество — соль. К одной части раствора исследуемой соли прилили раствор нитрата серебра, в результате чего выпал осадок жёлтого цвета. А при добавлении к другой части раствора карбоната натрия выпал белый осадок. Известно, что катион этой соли образован щёлочно-земельным металлом, входящим в состав костной ткани человека. Анион этой соли состоит из атомов химического элемента, образующего простое вещество, спиртовой раствор которого используется в качестве дезинфицирующего средства. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

20. При определении качественного состава неизвестного кристаллического вещества белого цвета было установлено, что его раствор взаимодействует с раствором гидроксида калия с образованием осадка. А при добавлении к раствору исследуемого вещества раствора нитрата бария выпадает осадок белого цвета, не растворимый в кислотах. Известно, что катион металла, входящий в состав данного соединения, входит в состав хлорофилла. Этот металл ранее применялся также в фотографии для получения вспышки. Запишите формулу и название этого вещества. Составьте уравнения реакций, которые были проведены в процессе его распознавания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В. Н. Качественный химический полумикроанализ. М.: Химия. 1973. 584 с.

Глинка Н. Л. Общая химия: учебник / под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. 18-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во «Юрайт»; ИД «Юрайт», 2011. 886 с.

Гринвуд Н., Эршно А. Химия элементов (в 2 томах): учебник. Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2015. 1280 с.

Карпетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия: учебник. 5-е изд. Изд-во Книжный дом «Либроком» 2015. 592 с.

Крешков А. П. Основы аналитической химии. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ. М.: Химия. 1970. 460 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Лабораторная работа № 1. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАТИОНЫ ЖЕЛЕЗА.....	6
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ.....	9
Лабораторная работа № 2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Co^{2+} , Ni^{2+} И Cu^{2+}	10
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ.....	14
Лабораторная работа № 3. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+}	15
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ.....	18
Лабораторная работа № 4. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} МЕТОДОМ ОСАДОЧНОЙ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	19
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ.....	22
Лабораторная работа № 5. ДРОБНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ.....	23
ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ «КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ».....	26
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	34

Учебное издание

Наталья Анатольевна Зайцева
Тамара Александровна Асадова

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Учебно-методическое пособие
для выполнения лабораторных работ
курса «Аналитическая химия»
для учащихся *среднего профессионального*
образования специальности
20.02.01 – «Рациональное использование
природохозяйственных комплексов»

Электронное издание
Текст (визуализированный): непосредственный

Редактор изд-ва *В. В. Баклаева*

Подписано к использованию *21.09.2021 г.*
Объем данных 0,8 Мб
Держатель документа: научная библиотека УГГУ

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный университет»

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методическому комплексу С.А.Упоров

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

по выполнению практических работ

по дисциплине «Прикладная геодезия и экологическое картографирование»

Направления подготовки

20.02.01

программа подготовки специалистов среднего звена

базовая подготовка

на базе основного общего образования

год набора: 2023

Автор: Назаров И.В.

Одобрена на заседании кафедры

Геодезии и кадастров

(название кафедры)

Зав. Кафедрой

(подпись)

Акулова Е.А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 09.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

2022

СОДЕРЖАНИЕ

1.	РАБОТА С ТОПОГРАФИЧЕСКИМИ КАРТАМИ	4
1.1.	Определение расстояний	6
1.2.	Определение географических координат	7
1.3.	Определение прямоугольных координат	7
1.4.	Определение положения точки относительно осевого меридиана зоны	8
1.5.	Определение дирекционного угла, истинного азимута и магнитного азимута линии	8
1.6.	Определение отметок точек и превышения между точками	9
1.7.	построение профиля местности по заданному направлению	10
1.8.	Определение крутизны ската	11
1.9.	Проектирование линии с заданной крутизной ската	12
1.10.	Измерение площадей по топографическим картам полярным планиметром	15
2.	РАБОТА С АЭРОФОТОСНИМКАМИ	17
2.1.	Привязка аэроснимка к топографической карте	17
2.2.	Определение масштаба аэрофотоснимка и высоты фотографирования	18
3.	СОСТАВЛЕНИЕ ТОПОГРАФИЧЕСКОГО ПЛАНА	20
3.1.	Построение координатной сетки	20
3.2.	Нанесение точек съемочного обоснования по координатам	22
3.3.	Нанесение ситуации, точек рельефа и проведение горизонталей	23
3.4.	Вычерчивание топографического плана	25
4.	ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ НИВЕЛИРОВАНИЕ ТРАССЫ	27
4.1.	Обработка результатов нивелирования	27
4.2.	Построение профиля	30
4.3.	Проектирование по профилю	32
5.	РАБОТА С ГЕОДЕЗИЧЕСКИМИ ПРИБОРАМИ	34
5.1.	Измерение горизонтальных и вертикальных углов	34
5.2.	Измерение расстояний нитяным дальномером	37
5.3.	Измерение превышений	38

I. РАБОТА С ТОПОГРАФИЧЕСКИМИ КАРТАМИ

Для современных топографических карт установлены следующие масштабы: 1:1 000 000, 1:500 000, 1:300 000, 1:200 000, 1:100 000, 1:50 000, 1:25 000, 1:10 000.

Топографические карты широко используются в народном хозяйстве для решения различных инженерных задач и служат основой для создания карт специального назначения.

Листы топографических карт различных масштабов объединены специальной системой разграфки и номенклатуры, основой которой является лист карты масштаба 1:1000 000. Каждый лист топографической карты ограничен с севера и юга параллелями, а с запада и востока – меридианами. Линии меридианов и параллелей образуют внутреннюю географическую рамку листа топографической карты, а их пересечение – углы рамки, которым соответствуют географические координаты, подписываемые на карте (широта φ и долгота λ). Например, координаты северо-западного угла рамки (рис. 1.1.).

$$\varphi = 54^{\circ}20' , \lambda = 14^{\circ}15'$$

Параллельно линиям географической раски с внешней ее стороны на карте показывается минутная рамка, линии которой разделены на черные и белые интервалы. Длины интервалов по северной и южной сторонам рамки соответствуют одной минуте долготы, а по западной и восточной – одной минуте широты.

Каждый интервал минутной рамки разбит точками на интервалы по 10^{сек}. С помощью минутной рамки определяют географические координаты точек на карте: широта φ и долгота λ .

Для определения плоских прямоугольных координат точек на топографических картах наносится прямоугольная координатная сетка. Линии координатной сетки проходят параллельно осям координат зоны, в которой расположен данный лист. Обычно линии координатной сети проходят через 1 км. Оцифровка линий координатной сетки дается у их выходов за географической рамкой (рис. 1.1). Полные абсциссы и ординаты в (километрах) подписываются на выходах крайних линий данного листа. Остальные линии подписываются двумя последними цифрами.

Например:

абсциссы: 6019, 20, 21, 22, 6023,

ординаты: 3452, 53, 54, 3455.

Листы топографических карт сопровождаются зарамочным оформлением. Над северной рамкой указывается номенклатура листа, его название, система координат (рис. 1.1.). Под южной рамкой указывается численный и линейный масштабы карты, высота сечения рельефа, система высот, данные о склонении магнитной стрелки и сближении меридианов, график заложений, выходные данные, указывающие метод и год создания карты.

Между минутной и внешней рамками помещены номенклатуры смежных листов карт того же масштаба. На топографических картах специальными условными знаками изображаются контуры и рельеф местности, а также прочие сведения о ней.

Наличие на картах географической и прямоугольной сеток координат, данных о склонении магнитной стрелки и сближении меридианов, графика заложений и других данных позволяет решать по карте различные топографические и инженерные задачи.

студентами работы выполняются по топографической карте масштаба 1:10 000 на специальных бланках.

1.1. Определение расстояний

Циркулем – измерителем снимается величина отрезка на топографической карте между заданными точками. По линейке до 0,01 см измеряют длину этого отрезка (ℓ см). С помощью численного масштаба карты (I:M) определяется расстояние на местности (D) в метрах

$$D = \ell \cdot M,$$

где ℓ - длина отрезка с карты, измеренная по линейке в см;

M – знаменатель численного масштаба карты.

Пример: $\ell = 4,25$ см, $M = 10\,000$, $D = 4,25 \cdot 10\,000 = 42\,500$ см = 425 м.

Это же расстояние определяют с помощью линейного масштада, который помещается за южной рамкой листа карты под численным масштабом (рис. 1.1). Для этого циркулем – измерителем отрезок с карты откладывается на линейном масштабе так, чтобы правая игла измерителя была поставлена на оцифрованное деление линейного масштаба справа от «0», а левая игла попадала на первое (дробное) основание – слева от «0». По линейному масштабу справа налево считывается расстояние в метрах.

$$D = 425 \text{ м.}$$

1.2. Определение географических координат φ λ

Географические координаты определяются по минутной рамке. Для определения широты φ через точку (Рис. 1.1 точки N) проводят параллель до пересечения с минутной рамкой. По западной или восточной сторонам рамки, считают число минут и секунд ($\Delta\varphi$) между южной стороной рамки и параллелью данной точки.

Широта (φ) точки будет $\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi$, φ_0 - широта южной стороны рамки, долгота - $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda$, λ_0 - долгота западной стороны рамки.

Для определения долготы через точку проводят меридиан и по северной или южной стороне минутной рамки отсчитывают долготу (λ).

Пример: определить φ и λ точки N (Рис. 1.1).

$$\lambda_0 = 54^0 17' 30'' \quad \Delta\varphi = 1' 53'', \quad \varphi_N = 54^0 17' 30'' + 1' 53'' = 54^0 19' 23''$$

$$\lambda_0 = 14^0 15' \quad \Delta\lambda = 0' 32'', \quad \lambda_N = 14^0 15' + 0' 32'' = 14^0 15' 32''$$

1.3. Определение прямоугольных координат X и Y

Прямоугольные координаты точки на карте определяются по координатной сетке. Для этого из точки опускают перпендикуляры на южную и западную стороны квадрата координатной сетки. Измерителям с помощью линейного масштаба определяют расстояния по этим перпендикулярам в метрах, которые представляют приращения координат ΔX и ΔY по оси абсцисс и оси ординат. Полученные приращения прибавляют к оцифрованным координатам сетки X_i и Y_i .

Пример: определить прямоугольные координаты точки D (рис. 1.1).

$$X_D = X_i + \Delta X, \quad Y_D = Y_i + \Delta Y$$

X_i - абсцисса южной горизонтальной линии сетки квадрата, в котором находится D .

$$X_i = 6022 \text{ км},$$

Y_i - ордината западной вертикальной линии этого же квадрата.

$$Y_i = 3453 \text{ км}.$$

$$\Delta X = 684 \text{ м} = 0,684 \text{ км}, \quad \Delta Y = 460 \text{ м} = 0,460 \text{ км}$$

$$X_D = 6022 \text{ км} + 0,684 \text{ км} = 6022684 \text{ м}$$

$$Y_D = 3453 \text{ км} + 0,460 \text{ км} = 3453460 \text{ м}.$$

1.4. Определение положения точки относительно осевого меридиана зоны.

Долгота осевого меридиана зоны вычисляется по формуле:

$$L_0 = 6^0 \cdot n - 3^0 ,$$

где n – номер зоны.

$$\text{Для } n = 3 \quad L_0 = 6^0 \cdot 3 - 3^0 = 15^0$$

Расстояние от осевого меридиана до точки определяется по формуле:

$$d_D = Y_D - 500\text{км} , Y_D = 453460\text{м}$$

где Y_D - ордината точки.

$$d_D = 453460\text{м} - 500\text{км} = -46540\text{м}$$

следовательно, точка D расположена к западу от осевого меридиана на расстоянии 46540 м.

1.5. Определение дирекционного угла α , истинного азимута A и магнитного азимута A_m линии.

Для определения дирекционного угла заданной линии через начальную точку линии проводят прямую параллельную оси абсцисс, направлением на север (рис. 1.1., линия 1 – 2), от которой транспортиром измеряют угол по ходу часовой стрелки до направления на конечную точку линии.

$$\text{Пример: } \alpha_{1-2} = 238^{\circ} .$$

Истинный и магнитный азимуты вычисляют по формулам, пользуясь данными о сближении меридианов и склонении магнитной стрелки или по графику взаимного расположения меридианов.

$$A = \alpha + \gamma ,$$

$$A_m = \alpha - (\delta - \gamma) .$$

где γ - сближение меридианов,

δ - склонение магнитной стрелки.

При вычислении A и A_m по формулам учитываются знаки δ и γ .
 Азимут истинный $A = 238^0 + (-0^035\text{¶}) = 237^0 25\text{¶}$.
 Азимут магнитный $A_m = 238^0 - (0^045\text{¶} - (-0^0 35\text{¶})) = 236^0 40\text{¶}$.
 Контроль вычисления A и A_m выполняют с помощью графика взаимного расположения меридианов (рис. 1.2).

Схема взаимного расположения меридианов

Из схемы видно, что $A_m = \alpha - (-0^0 35\text{¶} + 0^0 45\text{¶})$.

Для определения магнитного азимута на текущий год необходимо учесть годовое изменение склонения магнитной стрелки $\Delta\alpha = +2'$

$$2\text{¶} \& 34 \text{ года} = 68\text{¶} = 1^0 08\text{¶}; \quad \delta = 0^0 45\text{¶} + 1^0 08\text{¶} = 1^0 53\text{¶}.$$

$$\text{На } 1993 \text{ год } A_m = 238^0 - (0^0 35\text{¶} + 1^0 53\text{¶}) = 238^0 - 2^0 28\text{¶} = 235^0 32\text{¶}.$$

1.6 Определение отметок точек и превышений

Отметки точек на карте определяют по горизонталям. если точка находится на горизонтали, то ее отметка равна отметке этой горизонтали. Точки I находится на горизонтали с отметкой 187,5 м. Следовательно, $H_I = 187,5$ м (рис. 1.3).

Если точка находится между горизонталями, то ее отметка определяется по формуле $H = H_0 + h'$

где H_0 - отметка ближайшей к точке горизонтали,

h' - превышение между точкой и горизонталью H_0 .

Превышение h' может быть как положительным, так и отрицательным. Зная, что высота между горизонталями изменяется пропорционально заложению, h' определяют по формуле: $h' = \frac{h \cdot b}{a}$,

где h – высота сечения рельефа,

a - расстояние между горизонталями (заложение),

v – расстояние от точки до ближайшей горизонтали H_0 .

Пример: Определить отметку H точки 2.

$$h = 2,5\text{ м} , v = \frac{I}{2}a , h' = \frac{2,5}{2} = 1,25\text{ м} ,$$

$$H_0 = 190,0 , H_2 = H_0 + h' = 190,0\text{ м} + 1,25\text{ м} = 191,2\text{ м} .$$

Привышение между двумя точками (точки 1 и 2) находят как разность отметок этих точек

$$h_{1-2} = H_2 - H_1 ,$$

$$H_1 = 187,5\text{ м} , H_2 = 191,2\text{ м} ,$$

$$h_{1-2} = 191,2\text{ м} - 187,5 = +3,7\text{ м} .$$

Рис. 1.3. Определение отметок точек

1.7. Построение профиля местности по заданному направлению

Профиль по заданному направлению строят по отметкам точек, расположенных на этой линии. Горизонтальный масштаб 1:10 000 (равен масштабу карты), вертикальный – 1:1 000. Пример: Построить профиль по линии 3 – 4 (рис. 1.4.). (Сплошные горизонталы проведены через 2,5 м).

Для построения профиля на миллиметровой бумаге проводят прямую АВ – основание профиля (рис. 1.5), на которую переносят все точки пересечения (а,в,с...) заданного направления с горизонталями карты, и подписывают их отметки. Основанию профиля дают условную отметку H_0 , которая должна быть меньше минимальных отметок точек линии на 15 – 30 м. В примере $H_0 = 170,0$ м). К основанию профиля в отмеченных точках проводят пунктиром перпендикуляры, на которых откладывают в данном

вертикальном масштабе (1:1000) значения отметок. Полученные точки соединяют отрезками прямых линий.

Шкала отметок в вертикальном масштабе

Рис. 1.5. Профиль по заданному направлению

1.8. Определение крутизны ската

Крутизна ската ν^0 определяют по графику заложений (рис. 1.6.). Для этого измерителем берут заложение «а» (в примере по направлению СД), которое затем откладывают на графике заложений вдоль его вертикальных линий. Затем по основанию графика заложений определяют угол наклона, характеризующий крутизну ската (рис. 1.6.).

$$\nu^0 = 1^0,3.$$

График заложений

Рис. 1.6. Определение крутизны ската

1.9. Проектирование линии с заданной крутизной ската

Между точками 1 и 2 (рис. 1.7.) спроектировать линию с крутизной ската не более 2^0 . Для решения этой задачи по графику заложений измерителем берут заложение, которое соответствует заданной крутизне ската $\nu^0 = 2^0$. Этим раствором циркуля из точки I засекают следующую горизонталь и получают точку «а», затем из точки «а» засекают этим же раствором циркуля следующую горизонталь, получают точку «б» и т.д.

Соединив все точки, получают линию заданного уклона.

Задание выполняют на кальке, на которую предварительно копируют участок местности с горизонталями вдоль проектируемой линии.

Рис. 1.7. Проектирование линии с заданной крутизной ската

Образец бланка

УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

кафедра геодезии и фотограмметрии

РАБОТА С ТОПОГРАФИЧЕСКОЙ КАРТОЙ

1. Расстояние между точками

$D = 4,25 \text{ см} \times 10\,000 = 425 \text{ м}$ по численному масштабу

По линейному масштабу $D = 400 \text{ м} + 25 \text{ м} = 425 \text{ м}$

2. Географические координаты точек

$$\varphi_D = 54^{\circ}19'37'' \quad \lambda_N = 54^{\circ}19'23''$$

$$\lambda_D = 14^{\circ}17'07'' \quad \lambda_N = 14^{\circ}15'32''$$

3. Прямоугольные координаты точек

$$X_D = 6022584 \text{ м} \quad X_N = 6022264 \text{ м}$$

$$Y_D = 453460 \text{ м} \quad Y_N = 451788 \text{ м}$$

4. Долгота осевого меридиана зоны

$$L_0 = 6^{\circ} \text{ & n} - 3^{\circ} = 6^{\circ} \text{ & 3} - 3^{\circ} = 15^{\circ}$$

5. Расстояние точки от осевого меридиана зоны

$$d_D = Y_D - 500 \text{ км} = 453460 \text{ м} - 500 \text{ км} = -46540 \text{ м}$$

6. Дирекционный угол и азимуты линии (1-2)

Дирекционный угол $\alpha = 238^{\circ}$

Истинный азимут $A = 237^{\circ} 25'$

Магнитный азимут $A_m = 236^{\circ} 40'$

На 1993 г. магнитный азимут $A_m = 235^{\circ} 32'$

7. Абсолютные отметки точек

$$H_1 = 187,5 \text{ м}$$

$$H_2 = 191,2 \text{ м}$$

8. Превышение между точками

$$h = H_2 - H_1 = 191,2 \text{ м} - 187,5 \text{ м} = + 3,7 \text{ м}$$

9. профиль местности по заданной линии

10. Крутизна ската ν°

$$\nu^{\circ}_{\max} = 7^{\circ} \quad \nu^{\circ}_{\min} = 7^{\circ},5$$

11. Проектирование линии с крутизной ската не более 2°

1.10. Измерение площадей по топографическим картам полярным планиметром

полярный планиметр состоит из двух рычагов: полюсного и обводного. Обводный рычаг имеет ручку со шпилем для обвода контуров и подвижную каретку со счетным механизмом. Вместо шпиля может использоваться марка (точка, окружность), выгравированная на стеклянной пластине. полюсный рычаг на одном конце имеет груз с иглой, которая при обводе контура накалывается на бумагу и служит полюсом планиметра. На другом конце этого рычага находится шарнирная головка, которая вставляется в углубление на каретке счетного механизма и соединяет тем самым оба рычага планиметра в одно целое.

Рис. 1.8. счетный механизм планиметра

Счетный механизм планиметра (рис. 1.8.) состоит из циферблата (1) счетного колеса (2), вращающегося на оси, параллельной обводному рычагу и верньера (3). При обводе фигуры счетное колесо катится по бумаге и дает отсчет. Первую цифру отсчета берут с циферблата, одно деление которого соответствует целому обороту счетного колеса (4). Следующие две цифры отсчета берут со счетного колеса по нулевому штриху верньера 32. Четвертая цифра отсчитывается по верньеру – это номер штриха верньера, совпадающего со штрихом счетного колеса - 5. Отсчет на рис. 1.8 равен 4323. площадь, измеренную планиметром вычисляют по формуле:

$$S = C \cdot \Delta n_{cp}. \Delta n = n_2 - n_1$$

где: C - цена деления планиметра;

n_1 - отсчет по планиметру до обвода контура;

n_2 - отсчет по планиметру после обвода контура.

Образец бланка

УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

кафедра геодезии и фотограмметрии

Определение площади на топокартах планиметром							
Обвод квадрата километровой сетки топокарты				Обвод контура измеряемой площади			
Приемы	Отсчеты по планиметру		Разность отсчетов Δn	Отсчеты по планиметру		Разность отсчетов Δn	
I	n_1	1102	994	n_1	0085	1184	
	n_2	2096		n_2	1269		
	n_2	2096		n_2	1269		
II			993				1191
	n_3	3089		n_3	2460		
	n_3	3089		n_3	2460		
III			986				1195
	n_4	4075		n_4	3655		
$\Delta n_{cp} = 991,0$				$\Delta n_{cp} = 1190$			
Площадь квадрата 100 га				Измеряемая площадь			

		$S = C \cdot \Delta n_{cp}$ $S = 0,1009 \cdot 1190 = 120,1 \text{ га}$
Цена деления планиметра $C = \frac{100га}{\Delta n_{cp}} = \frac{100}{991} = 0,1009га$	МД -94-2	Петров

Цену деления планиметра определяют обходом квадрата координатной сетки на топографической карте масштаба 1:10 000, площадь которого известно ($P_0 = 100 \text{ га}$).

Для измерения площади устанавливают полюс планиметра вне контура так, чтобы при обводе угол между обводным и полюсным рычагами был в пределах от 30° до 150° .

Затем устанавливают обводной шпиль над выбранной начальной точкой квадрата и берут по отсчетному механизму отсчет n_1 . Обводят квадрат по часовой стрелке до исходной точки и берут отсчет n_2 .

Затем выполняют следующие обходы, не меняя положения полюса; берут отсчеты n_3 и n_4 . Отсчеты записывают в специальный бланк. Вычисляют разности отсчетов: $\Delta n_1 = n_2 - n_1$, $\Delta n_2 = n_3 - n_2$, $\Delta n_3 = n_4 - n_3$. Расхождение разностей не должно превышать 10 – 12 делений.

Находят среднее арифметическое из разностей по трем приемам:

$$\Delta n_{cp} = \frac{\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3}{3} = \frac{994 + 993 + 986}{3} = 992$$

цену деления планиметра вычисляют по формуле:

$$C = \frac{P_0}{\Delta n_{cp}} = \frac{100га}{991} = 0,1009га .$$

Заданную площадь по топографической карте измеряют также тремя приемами, обводя эту площадь по контуру (см. образец бланка, стр. 16).

$$S = C \cdot \Delta n_{ch} = 0,1009 \cdot 1190 = 120,12a .$$

2. РАБОТА С АЭРОФОТОСНИМКАМИ

Современные топографические карты создаются с помощью аэрофотосъемки. Аэрофотосъемка характеризуется масштабом фотографирования, фокусным расстоянием аэрофотоаппарата, высотой фотографирования, форматом кадра и рядом других характеристик, которые можно определить непосредственно по аэрофотоснимкам.

2.1. Привязка аэроснимка к топографической карте

Для выполнения задания используют аэроснимок и соответствующую карту. Привязка снимка к карте заключается в отождествлении фотоизображения контуров границ снимка с их графическим изображением на топографической карте. С этой целью рассматривают аэрофотоснимок и карту, опознавая на них идентичные объекты: населенные пункты, элементы дорожной сети, гидрография, контуры растительного покрова и т.д. Изучив изображения идентичных объектов на аэрофотоснимке и карте, с помощью штриховых наметок карандашом фиксируют на карте примерные границы снимка. Если привязка аэрофотоснимка сделана правильно, то полученная фигура должна быть близка к квадрату.

2.2. Определение масштаба аэрофотоснимка

и высоты фотографирования

Масштаб аэрофотоснимка определяют по формуле:

$$1 := \frac{\ell}{L \cdot M}, \text{ отсюда знаменатель масштаба аэроснимка } m = \frac{L}{\ell} \cdot M ,$$

где: ℓ - длина отрезка на аэрофотоснимке;

L - длина этого же отрезка на топографической карте;

M - знаменатель масштаба карты;

m - знаменатель масштаба аэроснимка.

Для определения масштаба аэрофотоснимка используют два отрезка, концы которых опознают на аэрофотоснимке и карте с погрешностью не более 0,2 мм. С этой целью используют четкие контурные точки аэрофотоснимка и карты: перекрестки дорог, углы построек, углы леса и сельхозугодий.

Оба отрезка должны проходить примерно через главную точку аэроснимка, а расстояния от главной точки до концов отрезка должны быть примерно равными (допустимая разность длин не должна превышать 1 – 2 см). Главная точка «0» аэрофотоснимка находится в точке пересечения линий, соединяющих координатные метки аэрофотоаппарата, изображения которых располагаются в середине каждой из четырех сторон аэрофотоснимка (рис. 2.1.).

Рис. 2.1. Определение главной точки аэроснимка

Образец бланка

УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
кафедра геодезии и фотограмметрии
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСШТАБА АЭРОФОТОСНИМКА
И ВЫСОТЫ ФОТОГРАФИРОВАНИЯ

Аэроснимок № 034

Лист карты У-35-38-А-в-3

Исходные данные

Масштаб карты 1:М = 1:10 000

Фокусное расстояние
аэрофотоаппарата $f = 100$ мм

$$m = \frac{L \cdot M}{\ell} \quad H = m_{cp} \cdot f$$

$$\text{допуст. } \Delta m = \frac{2 \cdot \Delta d \cdot M}{\ell_{cp}}$$

$$M = 10\,000$$

Схема расположения отрезков на аэроснимке

Измерение длины отрезков

на аэроснимке

$$\ell_1 = 178,7 \text{ мм}$$

$$\ell_2 = 148,3 \text{ мм}$$

$$m_1 = 10926$$

на карте

$$L_1 = 195,2 \text{ мм}$$

$$L_2 = 217,0 \text{ мм}$$

$$m_2 = 10943$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 17$$

$$\text{доп. } \Delta m = 280$$

$$m_{cp} = 10934$$

Высота фотографирования

$$H = 1093 \text{ м}$$

Преподаватель

МД-94-1

Иванов

Опознав выбранные точки аэрофотоснимка на топографической карте, измеряют отрезок с помощью измерителя и линейки. Вычисления выполняют в бланке (стр. 19). Разность знаменателей масштаба Δm аэрофотоснимка, полученная из определений по двум отрезкам, не должна превышать величины:

$$\text{допустимая } \Delta m = \frac{2\Delta d \cdot M}{\ell_{cp}}, \quad \Delta m = m_2 - m_1$$

где: Δd - допустимая ошибка положения контуров на топографической карте ($\Delta d = \pm 1 \text{ мм}$).

В качестве окончательного значения знаменателя масштаба аэрофотоснимка принимают его среднее значение из двух определений:

$$m_{cp} = (m_1 + m_2) : 2 .$$

Высоту фотографирования определяют по формуле:

$$H = f \cdot \frac{L \cdot M}{\ell} \quad \text{или} \quad H = f \cdot m_{cp} ,$$

где f - фокусное расстояние аэрофотоаппарата, которым была выполнена аэрофотосъемка.

Фокусное расстояние задается преподавателям.

Высоту фотографирования вычисляют в метрах.

3. СОСТАВЛЕНИЕ ТОПОГРАФИЧЕСКОГО ПЛАНА

По данным топографической съемки необходимо составить топографический план местности в масштабе 1:2000 с высотой сечения рельефа 1 м.

Составление плана выполняют в такой последовательности:

построение координатной сетки;

нанесение точек съемочного обоснования по координатам;

нанесение ситуации, точек рельефа на план и проведение горизонталей;

вычерчивание топографического плана.

3.1. Построение координатной сетки

Координатную сетку строят на листе чертежной бумаги размером 289 x 210 мм (формат А 4). Стороны координатной сетки принимают равными 5 x 5 см.

Для построения сетки на листе бумаги карандашом проводят диагонали (относительно углов листа). Из точки пересечения диагоналей откладывают на них циркулем-измерителем 4 равных отрезка (полудиagonали) длиной 12 – 13 см (рис. 3.1.), получают точки а,б,в,г. Соединив эти точки на диагоналях, получают стороны вспомогательного прямоугольника а,б,в,г, на которых, начиная от точки г, измерителем откладывают равные отрезки (по 5 см) – стороны сетки квадратов. Общий размер сетки 20 см по оси X, 15 см – по оси У.

Правильность построения координатной сетки контролируют путем измерения циркулем-измерителем диагоналей всех квадратов сетки. Ошибки в длинах диагоналей не должны превышать 0,2 – 0,3 мм. После контроля все вспомогательные построения (на рис. 3.1. показаны пунктиром) убирают.

3.2. Нанесение точек съемочного обоснования по координатам

Для нанесения точек съемочного обоснования по координатам сетку координат оцифровывают через 100 метров. За начало координат принимают юго-западный угол рамки. Координаты юго-западного угла сетки выбирают

так, чтобы точки съемочного обоснования разместились примерно в середине сетки. От юго-западного угла к северу подписывают абсциссы X , к востоку – ординаты Y .

Координаты, высоты точек съемочного обоснования и горизонтальные проложения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Номера точек	Координаты		Высоты, м	Горизонт. проложен., м
	X	Y		
1	5319,8	2490,0	148,2	
				169,2
2	5488,8	2481,6	156,6	
				155,8
3	5469,6	2636,3	154,7	
				159,2
4	5311,2	2619,8	146,5	
				130,1

в примере координаты юго-западного угла удобно взять равными $X = 5,2$ км, $Y = 2,4$ км (рис. 3.4). Нанесение каждой точки съемочного обоснования производят с помощью циркуля – измерителя и масштабной линейки. Вначале определяют, в каком квадрате располагается данная точка. Затем значение абсциссы циркулем-измерителем откладывают по обеим сторонам квадрата, наколы соединяют тонкой прямой линией. На этой линии откладывают значение ординаты Y . Делают накол, полученную точку обводят условным знаком (кружочком), рядом слева подписывают номер точки, справа отметку до 0,1 м. Накладку точек съемочного обоснования обязательно контролируют. Для этого значение горизонтального проложения

между двумя точками циркулем - измерителем берут по масштабной линейке и сравнивают с расстоянием между соответствующими точками на плане. Расхождение между этими величинами допускается 0,2 мм на плане (рис. 3.4.).

3.3. Нанесение ситуации, точек рельефа и проведение горизонталей

Ситуацию наносят на план по данным полевых измерений и абрисов (рис. 3.2 табл. 3.2).

Съемочные пикеты, снятые полярным способом, наносят на план по горизонтальному углу и горизонтальному проложению. Горизонтальные углы откладывают при помощи кругового транспортира от начального направления по ходу часовой стрелки, а горизонтальное проложение по линейке или циркулем-измерителем в заданном масштабе. Полученную точку обводят кружочком, рядом подписывают номер и отметку. Руководствуясь абрисом и записями, сделанными в примечании, вычерчивают условными знаками элементы ситуации. Виды угоний пока обозначают надписями (рис. 3.2.).

Нанесение съемочных пикетов, снятых на местности способом прямоугольных координат (перпендикуляров), производят с помощью линейки и треугольника, откладывая по линейке расстояния, указанные в абрисе, вдоль начального направления и перпендикулярно к нему в масштабе 1:2000 (рис. 3.2 а., начальное направление линия 3 – 4).

Рис. 3.2. а) Съемка способом перпендикуляров

Таблица 3.2

Исходные данные к составлению
топографического плана
станция 1 $H_1 = 148,2$
начальное направление на т.2

Пикет	Гориз. угол $^{\circ}$	Гориз. пролож.	Высоты Н, м	Примечание
1	350	20,0	150,0	гран. пашни
2	5	92,0	155,0	гран. пашни
3	27	64,5	153,2	шосс. дор.
4	44	94,0	153,7	шосс. дорога (шир. 5 м, гравий)
5	53	52,6	151,5	точка рельефа
6	355	70,0	154,0	столб ЛЭП

Проводят горизонталы по отметкам точек с высотой сечения 1 м путем линейного интерполирования отметок по линии ската. в результате интерполирования находят на плане точки, отметки которых кратны принятому сечению. (На рис. 3.3 проведены горизонталы и отметками 154 и 153 м).

Рис. 3.3. Проведение горизонталей: а) графическим
интерполированием, б) с помощью палетки

Горизонталы можно провести с помощью палетки. Для изготовления палетки берут восковку размером примерно 7 x7 см. На восковке проводят

ряд параллельных линий через равные интервалы (0,5 см или 1,0 см), подписывают их значениями отметок через 1 метр, начиная с минимальной отметки (например 151, 152 и т.д. (рис. 3,3 б)). Затем палетку накладывают на 2 соседние А и Б точки на плане таким образом, чтобы эти точки заняли на палетке соответствующее положение по высоте (152,4 и 154,4). Направление линии АБ пересекает линии палетки в точке «а» с отметкой 153 м, в точке «б» с отметкой 154 м. Точки «а» и «б» перекалывают на план и подписывают их отметки. Таким же образом находят положение горизонталей между другими точками на плане. Соединяя точки с одинаковыми отметками плавными линиями, проводят горизонтали.

3.4. Вычерчивание топографического плана

План оформляют в соответствии с «Условными знаками для топографических планов масштабов 1:5 000, 1:2 000, 1:1 000, 1:500».

Вычерчивают план в следующей последовательности:

пункты съемочного обоснования;

здания, постройки, отдельные местные предметы;

дороги, линии электропередач, просеки, границы контуров и другие элементы линейной протяженности;

надписи объектов и отметки высотных точек.

Вычерчивают горизонтали, выделяют утолщенные горизонтали краткие 5 метрам, размещают надписи горизонталей;

почвенно-растительный покров (условные знаки угодий, лес, луг и пр.);

рамку и зарамочное оформление.

Топографический план вычерчивают в карандаше.

Образец топографического плана приведен на рис. 3.4.

Рис. 3.4. Вычерчивание топографического плана

4. ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ НИВЕЛИРОВАНИЕ ТРАССЫ

Трассой называют ось проектируемого линейного сооружения: дороги, канала, трубопровода и др. Профиль трассы является основным графическим, по которому выполняется проектирование высотного положения будущего инженерного сооружения. Строят профиль по результатам технического нивелирования пикетов, закрепленных на трассе через 100 м, промежуточных точек и поперечников.

4.1. Обработка результатов нивелирования

По результатам технического нивелирования по пикетажу трассы (рис. 4.1.) разбитой между пикетами 0 и 6 с известными отметками ($H_0 = 127,410$ м, $H_6 = 133,446$ м), получены превышения $h_{изм.}$, которые выписаны в специальную ведомость вычисления отметок в графу 2 (табл. 4.1., стр. 29).

Сначала вычисляют невязку нивелирного хода f_h и допустимое значение невязки доп. f_h по формулам:

$$f_h = \sum h_{изм.} - (H_6 - H_0),$$

доп. $f_h = 50 \text{ мм} \sqrt{L_{км}}$, где: f_h - полученная невязка нивелирного хода, $\sqrt{\sum h_{изм.}}$ - сумма измеренных превышений по всему нивелирному ходу H_6 - отметка конечного пикета (ПК 6), H_0 - отметка начального пикета (ПК 0), L - длина хода в км (0 . 6 км.).

$$f_h = + 6016 - (133,446 - 127,410) = 6016 - 6036 = - 20 \text{ мм};$$

$$\text{доп. } f_h = 50 \text{ мм} \sqrt{0,6_{км}} = 40 \text{ мм} .$$

Если полученная невязка меньше допустимой, то ее распределяют с обратным знаком на все измеренные превышения, для чего находим поправки δ_h к превышениям ($h_{изм.}$).

$$\delta_h = -\frac{f_h}{n}, \text{ где } n - \text{ число превышений.}$$

Поправки округляют до целых миллиметров, распределяют так, чтобы сумма поправок была равна невязке с обратным знаком. В примере $\delta_h = -(-\frac{20\text{мм}}{9}) = +2\text{мм}$ (и остаток 2 мм). Остаток 2 мм распределяют еще по 1 мм на 2 превышения. Таким образом, в нашем примере два превышения получили поправку по 3 мм, а семь превышение – по 2 мм.

$$\text{Контроль: } \sum \delta_h \cdot 7 + 3\text{мм} \cdot 2 = +20\text{мм}$$

Поправки выписывают в графу 2 над значениями $h_{\text{изм.}}$. В графу 3 записывают исправленные превышения ($h_{\text{испр.}}$), которые вычисляют по формуле.

$$h_{\text{испр.}} = h_{\text{изм.}} + \delta_h = + 8800 + 2 = + 0802; - 2100 + 2 = - 2098 \text{ и т.д.}$$

$$\text{Контроль: } \sum h_{\text{испр.}} = H_6 - H_0$$

Рис. 4.1. Схема нивелирного хода

Далее вычисляют отметки пикетов плюсовых точек оси трассы, отметки поперечного профиля.

Отметки пикетов и плюсовых точек трассы вычисляют по формуле;

$$H_n = H_{n-1} + h_{\text{испр.}} ,$$

где: H_n -отметка определяемого пикета

H_{n-1} - отметка предыдущего пикета

$h_{\text{испр.}}$ - исправленное превышение между предыдущим и определяемым пикетами.

В нашем примере:

$$H_1 = H_0 + h_{\text{испр.}} = 127,410 + 0,802 = 128,212 ,$$

$$H_2 = H_1 + h_{\text{испр.}} = 128,212 - 2,098 = 126,114 .$$

Контролем правильности вычисления отметок является полученная в результате вычисления отметка конечного пикета (ПК 6), ($H_6 = 133,446$ м). Отметки всех точек записывают в графу 4 используя полученные отметки пикетов оси трассы, вычисляют отметки точек поперечника.

В ведомости вычисления отметок нивелирного хода выписаны превышения между пикетом 5 и точками поперечного профиля.

Отметки точек поперечного профиля вычисляют по формуле:

$$H_1 = H_5 + h_i ,$$

где: H_1 - отметка определяемой точки;

H_5 - отметка пикета 5;

h_i - превышение между ПК 5 и точкой поперечного профиля.

Таблица 4.1.

Ведомость вычисления отметок

Номер точек	Превышения, мм		Отметки Н м
	<i>h_{изм.}</i>	<i>h_{испр.}</i>	
1	2	3	4
ПК 0	+2		127,410
	+0800	+0802	
ПК 1	+2		128,212
	- 2100	- 2098	
ПК 1+ 40	+ 2		126,114
	- 0190	- 0188	
ПК 2	+2		127,618
	+2412	+ 2414	
X	+ 2		130.032
	+ 1408	+ 1410	

ПК 3	+ 2		131,442
	+ 2598	+ 2600	
ПК 4	+ 3		134,042
	- 1202	- 1199	
ПК 5	+ 3		132,843
	+ 0600	+ 0603	
ПК 6			133,446
Σh	+ 6016	+ 6036	$H_6 - H_0 = +6036$

Поперечный профиль

Номер точек	Превышения $h_{испр.}$	Отметка H_m
ПК 5		132,843
	+0810	
Л + 5		133,653
	- 1588	
Л + 10		131,255
	- 1342	
П + 10		131,501

В примере: $H_{Л+5} = 132 \cdot 843 + 0,810 = 133,653m$

$$H_{Л+10} = 132 \cdot 843 - 1,588 = 131,255m$$

$$H_{Л+10} = 132 \cdot 843 - 1,342 = 131,501m$$

Вычисленные отметки записывают в ведомость в графу «отметки» против соответствующей точки.

4.2. Построение профиля

По вычисленным отметкам пикетов и промежуточных точек на миллиметровой бумаге строят продольный профиль трассы и профиль поперечника. Профили строят в масштабах:

Продольный профиль:

горизонтальный масштаб 1:2 000;

вертикальный масштаб 1:200;

Поперечный профиль:

горизонтальный масштаб 1:200;

вертикальный масштаб 1:200;

На листе миллиметровой бумаги размером 400 x 400 мм вычерчивают сетку профиля. Названия граф и размеры их в миллиметрах показаны на рис. 4.2.

В графе «расстояния» отмечают положение пикетов (через 5 см) и плюсовых точек в заданном масштабе. Между пикетами и плюсовыми точками выписывают расстояния. Икс – точки не строят. Ниже этой графы подписывают номера пикетов.

В графе «фактические отметки» выписывают из ведомости нивелирного хода отметки пикетов и плюсовых точек с округлением до 0,01 м.

Выбирают и подписывают отметку условного горизонта профиля, которая должна быть на 5 – 8 метров меньше самой низкой отметки по трассе. (В примере минимальная отметка ПК 1 + 60 $H = 125,93$, следовательно отметку условного горизонта можно взять 120,0 м).

От линии условного горизонта на перпендикулярах, проведенных пунктирными линиями через точки трассы, откладывают отметки точек в масштабе 1:200. Полученные точки последовательно соединяют прямыми линиями, в результате чего получают продольный профиль местности по оси трассы.

Над продольным профилем строят сетку для поперечного профиля. Заполняют графи «расстояния» и «фактические отметки» так же, как и при построении продольного профиля. Под сеткой подписывают пикетажные обозначения точек поперечника (рис. 4.2.).

Выбрав условный горизонт, по вычисленным отметкам строят положение точек поперечника и, соединив эти точки, получают поперечный профиль местности.

4.3. Проектирование по профилю

Вдоль продольного профиля проектируют положение оси будущего инженерного сооружения. Проектную линию намечают графически с учетом следующих требований:

проектную отметку нулевого пикета принимают равной фактической отметке этого пикета;

уклоны отдельных участков проектной линии не должны превышать 0,050;

шаг проектирования (длину отдельного участка) принимают от 200 м до 600 м;

объем земляных работ должен быть минимальным, а объемы насыпей и выемок должны быть примерно одинаковыми, т.е. на профиле должно соблюдаться примерное равенство площадей насыпей и выемок;

изменение уклона проектной линии производят на пикетах или плюсовых точках.

На рис. 4.2. проектная отметка ПК 0 равна фактической отметке (127,41). Намечено три участка проектной линии с разными уклонами. Длина каждого участка 200 м. Вычисляют уклон участка проектной линии по формуле:

$$i = \frac{h}{D} = \frac{H_{\text{кон.}} - H_{\text{нач.}}}{D},$$

где: i - уклон участка проектной линии,

h - превышение участка проектной линии,

D - горизонтальной проложение участка проектной линии,

$H_{нач.}$ - проектная отметка начального пикета участка проектной линии,

$H_{кон.}$ - проектная отметка конечного пикета участка проектной линии.

В примере уклоны равны:

$$i_1 = \frac{H_2 - H_0}{200} = \frac{127,62 - 127,41}{200} = \frac{0,21}{200} = 0,001 ,$$

$$i_2 = \frac{H_4 - H_2}{200} = \frac{134,04 - 127,61}{200} = \frac{6,43}{200} = 0,032 ,$$

$$i_3 = \frac{H_6 - H_4}{200} = \frac{133,45 - 134,01}{200} = \frac{-0,64}{200} = -0,003 .$$

Полученные уклоны округляют до 0,001 и выписывают в графу «Проектные уклоны» над диагональю. Под диагональю выписывают горизонтальное проложение участка с данным уклоном. Направление диагонали показывает знак уклона:

- уклон положительный;
- уклон отрицательный;
- уклон нулевой (горизонтальный участок).

Вычисляют проектные отметки точек продольного профиля по формуле:

$$H_{n+1} = H_n + i \cdot d ,$$

где: H_{n+1} - проектная отметка определяемой точки,

H_n - проектная отметка предыдущей точки,

i - уклон данного участка,

d - горизонтальное проложение между соответствующими точками.

В примере

$$H_1 = H_0 + i \cdot d = 127,41 + 0,001 \cdot 100 = 127,51 \text{ м}$$

$$H_{1+40} = H_1 + i \cdot d = 127,51 + 0,001 \cdot 40 = 127,55 \text{ м}$$

$$H_{1+60} = H_1 + i \cdot d = 127,51 + 0,001 \cdot 60 = 127,57 \text{ м}$$

$$H_2 = H_1 + i \cdot d = 127,51 + 0,001 \cdot 100 = 127,61 \text{ м}$$

Полученные проектные отметки выписывают в графу «Проектные отметки». Таким же образом вычисляют проектные отметки для второго участка.

$$H_3 = H_2 + i \cdot d = 127,61 + 0,032 \cdot 100 = 127,61 + 3,20 = 130,81 \text{ и т.д.}$$

Контролем вычислений служат проектные отметки концов участка проектной линии (ПК 2, ПК 4, ПК 6).

Вычисляют рабочие отметки по формуле

$$H_{\text{раб.}} = H_{\text{проект.}} - H_{\text{фактич.}}$$

$$H_{\text{раб.}} = 127,51 - 128,21 = -0,70 \text{ и т.д.}$$

Рабочие отметки выписывают около проектной линии: положительные (высота насыпи) – выше линии, отрицательные (глубина выемки) – ниже проектной линии.

На поперечном профиле по вычислено проектной отметке пикета 5 ($H_5 = 133,71$) от которого был разбит поперечник, наносят положение проектной линии. Ее проводят горизонтально по 6 метров влево и вправо от оси трассы. Показывают кюветы, (если линия идет в выемке) и откосы (если линия идет по насыпи). Уклон откосов и бортов канав 45° . Ширина дна кюветов 0,6 м., глубина 1 м.

Над проектной линией выписывают ее отметку (в примере 133,71).

Все проектные данные – проектные линии, уклоны, проектные отметки, рабочие отметки вычерчивают на профиле красным цветом.

Слева над продольным профилем вычерчивают штамп. (Размеры произвольные рис. 4.2).

5. РАБОТА С ГЕОДЕЗИЧЕСКИМИ ПРИБОРАМИ

Работа с геодезическими приборами включает измерение горизонтальных углов, вертикальных углов, расстояний теодолитом (рис. 5.1) и измерение превышений нивелиром (рис. 5.5.).

Для выполнения измерений теодолит или нивелир приводят в рабочее положение – горизонтируют и фиксируют. Для горизонтирования теодолита поворотом алидады (8) устанавливают уровень (13) по направлению двух подъемных винтов прибора (5). Вращая эти винты в разные стороны выводят пузырек уровня на середину (в нольпункт). Открепив алидаду, поворачивают ее на 90° , устанавливая уровень по направлению третьего подъемного винта. Вращением этого винта приводят пузырек уровня на середину. Затем вращением диоптрийного кольца (14) устанавливают резкое изображение сетки нитей (рис. 5.3).

5.1. Измерение горизонтальных и вертикальных углов

Устанавливают теодолит в вершине угла, горизонтируют его, вращением алидады (9) и трубы (10) при положении вертикального круга слева (КЛ) наводят ее с помощью визира (3) на левую визирную цель (рис. 5.2), устанавливают ее резкое изображение с помощью кремальеры (12).

Рис. 5.2. Расположение марок при измерении горизонтальных углов

Рис. 5.3. Сетка нитей теодолита

Далее наводящими винтами алидады (9) и трубы (11) точно совмещают центр сетки нитей с визирной целью и с помощью микроскопа (1) берут отсчеты по горизонтальному и вертикальному кругам и записывают в журнал (Табл. 5.1.), затем поворачивают алидаду, наводят сетку нитей на правую визирную цель и также берут и записывают отсчеты по кругам теодолита. Выполненные действия при «круге лево» (КЛ) составляют первый полуприем. Второй полуприем выполняют при «круге право» (КП), для чего трубу переводят через зенит и далее действуют аналогично первому полуприему (КЛ). Порядок записи результатов измерений показан в журнале цифрами с ① по 8 .

Значение горизонтального угла получают дважды:

$$1 \text{ полуприем КЛ } \beta_{л} = 95^{\circ}30' - 48^{\circ}25' = 47^{\circ}05' \quad \textcircled{9}$$

$$2 \text{ полуприем КП } \beta_{п} = 275^{\circ}30' - 228^{\circ}26' = 47^{\circ}04' \quad \textcircled{10}$$

Допустимое расхождение угла КЛ – КП не должно превышать $2''$. За окончательное значение угла принимается его средняя величина

$$\beta_{ср} = (\beta_{л} + \beta_{п}) : 2 = 47^{\circ}04'.5 \quad \textcircled{11}$$

Вертикальные углы вычисляют по формуле $\nu = КЛ - МО$

$МО = (КЛ + КП - 180^{\circ}) : 2$, где КЛ и КП отсчеты по вертикальному кругу теодолита, МО – место нуля вертикального круга.

$$МО = (16^{\circ}32'' + 163^{\circ}27'' - 180^{\circ}) : 2 = -0''.5 \quad \textcircled{12}$$

$$\nu = 16^{\circ}32' - (-0''.5) = 16^{\circ}32'.5 \quad \textcircled{14}$$

Таблица 5.1.

ЖУРНАЛ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛОВ И ДЛИН ЛИНИЙ

Дата 4 декабря

исполнитель Иванов С. И.

Точки стояния	Круг	Точки визирования	Горизонтальный круг		
			Отсчет 0 4	Измеренный угол 0 4	Средний угол 0 4
1	2	3	4	5	6
В	КЛ	Д	48 25 (1)	(9) 47 05	(11) 47 04,5
		С	95 30 (3)		
	КП	Д	228 26 (5)	(10) 47 05	
		С	275 30 (7)		

Точки		Круг	Вертикальный круг			Длина линий
Стояния	Визирования		Отсчет	Место нуля	Угол наклона	Измеренн. Гориз. прол.
7	8	9	10	11	12	13
В	Д	КЛ	16 32 (2)	- 04,5 (12)	(14)	17,6 (16)
		КП	163 27 (6)		16 32,5	
В	С	КЛ	351 18 (4)	+ 0,5 (13)	(15)	
		КП	188 43 (8)		-8 42,5	
		КЛ				

5.2. Измерение расстояний нитяным дальномером

Измерение расстояний нитяным дальномером производят по рейке с сантиметровыми шашечными делениями (рис. 5.4), для чего труба теодолита наводят на рейку и наводящим винтом трубы (11) совмещают верхнюю дальномерную нить сетки нитей с ближайшим целым дециметровым делением рейки (например 10 дц.). Затем берут отсчет n_2 по нижней нити с точностью до 1 мм.

На рис. 5.4 $n_1 = 1000$ мм

$n_2 = 1176$ мм

Измеренное расстояние $S = K (n_1 - n_2)$, где K – коэффициент
дальномера. $K = 100$

$$S = 100 (1176 - 1000) = 17,6 \text{ м}$$

Результат записывают в графу 13 журнала (табл. 5.1). (16)

5.3. Измерение превышений

Нивелир (рис. 5.5) приводят в рабочее положение – горизонтируют, приводя на середину пузырька круглого уровня (7) подъемными винтами (11), фокусируют сетку нитей (1). Затем наводят трубу на заднюю рейку, добиваются ее резкого изображения с помощью кремальеры (5). Элевационным винтом (8) приводят пузырек цилиндрического уровня (9) на середину, берут отсчет по черной стороне рейки средней горизонтальной нитью до 1 мм (рис. 5.6), затем – по красной стороне рейки. Отсчеты записывают в графу 3 журнала ((1) (2) табл. 5.2). Затем рейку устанавливают на переднюю точку и действуя аналогично, берут отсчеты по черной и красной сторонам передней рейки (3) и (4), записывая их в графу 4 журнала.

Превышение вычисляют по формуле $h = a - в$

где : a - отсчет по задней рейке,

$в$ – отсчет по передней рейке.

Превышение вычисляют дважды: по черным и красным сторонам рейки

$$h_ч = 1171 - 1793 = - 622 \quad (5)$$

$$h_к = 5854 - 6478 = - 624 \quad (6) \quad h_ч - h_к = 2 \text{ мм}$$

Расхождение между $h_ч$ и $h_к$ не должно превышать 5 мм. В графе 7 вычисляют среднее превышение (7)

$$h_{ср.} = (h_ч + h_к) : 2 = - 623 \text{ мм.}$$

Рис. 5.5. Основные части нивелира Н-3

1 – диоптрийное кольцо; 2 – зрительная труба; 3 – визир; 4 – объектив; 5 – кремальера; 6 – наводящий вид; 7 – круглый уровень; 8 – элевационный винт; 9 – цилиндрический уровень; 10 – закрепительный винт; 11 – подъемный винт; 12 – подставка.

Рис. 5.6. Поле зрения зрительной трубы нивелира

Таблица 5.2

Журнал нивелирования

№№ стан-ций	Номер точек наблюдений	Отсчеты по рейкам, мм			Превышения, мм	
		Задней а	Передний в	Промежу-точный	Вычислен-ный	Средние
1	2	3	4	5	6	7
	1	1171 (1)				
1		5854 (2)			- 622 (5)	
	2		1793 (3)			- 623 (7)
			6478 (4)		- 624 (6)	

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методическому
комплексу
С.А. Упоров

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

по дисциплине «Прикладная геодезия и экологическое картографирование»
для студентов очного обучения

Направление подготовки
20.02.01 *безопасность природных комплексов*

программа подготовки специалистов среднего звена
базовая подготовка

на базе основного общего образования
год набора: 2023

Автор: Назаров И.В.

Одобрена на заседании кафедры

Геодезии и кадастров

(название кафедры)

Зав. Кафедрой

Акулова Е.А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 09.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург
2022

Содержание

	Стр.
1. Общие положения	3
2. Требования к уровню освоения образовательной программы.....	4
3. Внутренние факторы, способствующие активизации самостоятельной работы	5
4. Виды самостоятельной работы	6
5. Организация СРС.....	7
6. Деятельность студентов по формированию и развитию навыков учебной самостоятельной работы.....	18
7. Требования к учебно-методическому обеспечению самостоятельной работы студентов.....	24
8. Самостоятельная работа студента - необходимое звено становления исследователя и специалиста.....	28
Список используемой литературы.....	29

1. Общие положения

Самостоятельная работа студентов в ВУЗе является важным видом учебной и научной деятельности студента. Самостоятельная работа студентов играет значительную роль в рейтинговой технологии обучения. Государственным стандартом предусматривается, как правило, 50% часов из общей трудоемкости дисциплины на самостоятельную работу студентов (далее СРС). В связи с этим, обучение в ВУЗе включает в себя две, практически одинаковые по объему и взаимовлиянию части – процесса обучения и процесса самообучения. Поэтому СРС должна стать эффективной и целенаправленной работой студента.

Самостоятельная работа студентов - это любая деятельность, связанная с воспитанием мышления будущего профессионала. Любой вид занятий, создающий условия для зарождения самостоятельной мысли, познавательной активности студента связан с самостоятельной работой. В широком смысле под самостоятельной работой следует понимать совокупность всей самостоятельной деятельности студентов как в учебной аудитории, так и вне её, в контакте с преподавателем и в его отсутствии.

Самостоятельная работа студентов – это средство вовлечения студента в самостоятельную познавательную деятельность, формирующую у него психологическую потребность в систематическом самообразовании.

Сущность самостоятельной работы студентов как специфической педагогической конструкции определяется особенностями поставленных в ней учебно-познавательных задач. Следовательно, самостоятельная работа – это не просто самостоятельная деятельность по усвоению учебного материала, а особая система условий обучения, организуемых преподавателем.

Основные задачи самостоятельной работы:

- развитие и привитие навыков студентам самостоятельной учебной работы и формирование потребностей в самообразовании;
- освоение содержания дисциплины в рамках тем, выносимых на самостоятельное изучение студента;
- осознание, углубление содержания и основных положений курса в ходе конспектирования материала на лекциях, отработки в ходе подготовки к семинарским и практическим занятиям;

- использование материала, собранного и полученного в ходе самостоятельных занятий, при написании курсовых и дипломной работ, для эффективной подготовки к итоговым зачетам и экзаменам.

Активная самостоятельная работа студентов возможна только при наличии серьезной и устойчивой мотивации. Самый сильный мотивирующий фактор - подготовка к дальнейшей эффективной профессиональной деятельности.

2. Требования к уровню освоения образовательной программы «Прикладная геодезия и экологическое картографирование»

Цель дисциплины: формирование у студента четкого представления о средствах и методах геодезических работ при топографо-геодезических изысканиях; приобретение навыков определения пространственно-геометрического положения объектов, выполнения необходимых геодезических измерений, обработки и интерпретации их результатов.

Место дисциплины в структуре ПССЗ: Дисциплина «Прикладная геодезия и экологическое картографирование» является дисциплиной профессионального цикла учебного плана по специальности 20.02.01 Экологическая безопасность природных комплексов.

Компетенции, формируемые в процессе изучения дисциплины:

общие

-

к различным контекстам (ОК-01);

-

информационные технологии для выполнения задач профессиональной деятельности (ОК-02);

-

об изменении климата, принципы бережливого производства, эффективно действовать в чрезвычайных ситуациях (ОК-07);

3. Внутренние факторы, способствующие активизации самостоятельной работы

Среди них можно выделить следующие:

1. Полезность выполняемой работы. Если студент знает, что результаты его работы будут использованы в лекционном курсе, в методическом пособии, в лабораторном практикуме, при подготовке публикации или иным образом, то отношение к выполнению задания существенно меняется в лучшую сторону и качество выполняемой работы возрастает. При этом важно психологически настроить студента, показать ему, как необходима выполняемая работа.

Другим вариантом использования фактора полезности является активное применение результатов работы в профессиональной подготовке. Так, например, если студент получил задание на дипломную (квалификационную) работу на одном из младших курсов, он может выполнять самостоятельные задания по ряду дисциплин гуманитарного и социально-экономического, естественно-научного и общепрофессионального циклов дисциплин, которые затем войдут как разделы в его квалификационную работу.

Материальные стимулирующие факторы могут выражаться в надбавках к основной стипендии, номинированные на именные стипендии, участие в конкурсах научно-исследовательских работ, где в качестве приза могут выступать материальные поощрения.

2. Участие студентов в творческой деятельности. Это может быть участие в научно-исследовательской, опытно-конструкторской или методической работе, проводимой на кафедре.

3. Участие в олимпиадах по учебным дисциплинам, конкурсах научно-исследовательских или прикладных работ и т.д.

4. Использование мотивирующих факторов контроля знаний (накопительные оценки, рейтинг, тесты, нестандартные экзаменационные процедуры). Эти факторы при определенных условиях могут вызвать стремление к состязательности, что само по себе является сильным мотивационным фактором самосовершенствования студента.

5. Поощрение студентов за успехи в учебе и творческой деятельности (стипендии, премирование, поощрительные баллы) и санкции за плохую учебу. Например, за работу, сданную раньше срока, можно проставлять повышенную оценку, а в противном случае ее снижать.

6. Индивидуализация заданий, выполняемых как в аудитории, так и вне ее, постоянное их обновление.

7. Мотивационным фактором в интенсивной учебной работе и, в первую очередь, самостоятельной является личность преподавателя. Преподаватель может быть примером для студента как профессионал, как творческая личность. Преподаватель может и должен помочь студенту раскрыть свой творческий потенциал, определить перспективы своего внутреннего роста.

4. Виды самостоятельной работы

В образовательном процессе высшего профессионального образовательного учреждения выделяется два вида самостоятельной работы – аудиторная, под руководством преподавателя, и внеаудиторная. Тесная взаимосвязь этих видов работ предусматривает дифференциацию и эффективность результатов ее выполнения и зависит от организации, содержания, логики учебного процесса (межпредметных связей, перспективных знаний и др.):

Аудиторная самостоятельная работа по дисциплине выполняется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется студентом по заданию преподавателя, но без его непосредственного участия.

Основными видами самостоятельной работы студентов без участия преподавателей являются:

— формирование и усвоение содержания конспекта лекций на базе рекомендованной лектором учебной литературы, включая информационные образовательные ресурсы (электронные учебники, электронные библиотеки и др.);

— написание рефератов;

— подготовка к лабораторным работам, их оформление;

— выполнение микроисследований;

— подготовка практических разработок;

— выполнение домашних заданий в виде решения отдельных задач, проведения типовых расчетов, расчетно-компьютерных и индивидуальных работ по отдельным разделам содержания дисциплин и т.д.;

— выполнение конкретного задания в период прохождения учебной практики;

— компьютерный текущий самоконтроль и контроль успеваемости на базе электронных обучающих и аттестующих тестов;

— подготовка докладов и презентаций для конкурсов НИРС и конкурсов профессионального мастерства;

— подготовка к контрольным мероприятиям, таким как текущий контроль знаний в виде проверочных тестов или расчетно-графических работ, зачетов, экзаменов;

— выполнение курсовой работы или проекта;

— подготовка выпускной квалификационной работы.

Основными видами самостоятельной работы студентов с участием преподавателей являются:

— текущие консультации;

— прием и разбор домашних заданий (в часы практических занятий);

— прием и защита лабораторных работ (во время проведения л/р);

— выполнение курсовых работ (проектов) в рамках дисциплин (руководство, консультирование и защита курсовых работ (в часы, предусмотренные учебным планом);

— выполнение учебно-исследовательской работы (руководство, консультирование и защита УИРС);

— прохождение и оформление результатов практик (руководство и оценка уровня сформированности профессиональных умений и навыков);

— выполнение выпускной квалификационной работы (руководство, консультирование и защита выпускных квалификационных работ) и др.

5. Организация СРС

Аудиторная самостоятельная работа может реализовываться при проведении практических занятий, семинаров, выполнении лабораторного практикума и во время чтения лекций.

При чтении лекционного курса непосредственно в аудитории контролируется усвоение материала основной массой студентов путем проведения экспресс-опросов по конкретным темам, тестового контроля знаний, опроса студентов и т.д.

На практических и лабораторных занятиях различные виды СРС позволяют сделать процесс обучения более интересным и поднять активность значительной части студентов в группе.

На практических занятиях не менее 1 часа из двух (50% времени) отводится на самостоятельное решение задач. Лабораторные занятия строятся следующим образом:

1. Вводное слово преподавателя (цели занятия, основные вопросы, которые должны быть рассмотрены).
2. Беглый опрос.
3. Решение 1-2 типовых задач.
4. Самостоятельное решение задач.
5. Проверка решения задач с обязательной работой над ошибками. Лабораторная или практическая работа считается выполненной при условии отсутствия ошибок.

Для проведения занятий необходимо иметь большой банк заданий и задач для самостоятельного решения, причем эти задания могут быть дифференцированы по степени сложности. В зависимости от дисциплины или от ее раздела можно использовать два пути:

1. Давать определенное количество задач для самостоятельного решения, равных по трудности, а оценку ставить за количество решенных за определенное время задач.
2. Выдавать задания с задачами разной трудности и оценку ставить за трудность решенной задачи.

По результатам самостоятельного решения задач следует выставлять по каждому занятию оценку.

При проведении лабораторных работ и учебных практик студенты могут выполнять СРС как индивидуально, так и малыми группами, каждая из которых разрабатывает свою задачу. Выполненная задача затем рецензируется преподавателем и членами бригады. Публичное обсуждение и защита своего варианта повышают роль СРС и

усиливают стремление к ее качественному выполнению. Данная система организации практических занятий позволяет вводить в задачи научно-исследовательские элементы, упрощать или усложнять задания.

Активность работы студентов на обычных практических занятиях может быть усилена введением новой формы СРС, сущность которой состоит в том, что на каждую задачу студент получает свое индивидуальное задание (вариант), при этом условие задачи для всех студентов одинаковое, а исходные данные различны. Перед началом выполнения задачи преподаватель дает лишь общие методические указания (общий порядок решения, точность и единицы измерения определенных величин, имеющиеся справочные материалы и т.п.). Выполнение СРС на занятиях с проверкой результатов преподавателем приучает студентов грамотно и правильно выполнять технические расчеты, пользоваться вычислительными средствами и справочными данными. Изучаемый материал усваивается более глубоко, у студентов меняется отношение к лекциям, так как без понимания теории предмета, без хорошего конспекта трудно рассчитывать на успех в решении задачи. Это улучшает посещаемость как практических, так и лекционных занятий.

Выполнение лабораторного практикума, как и другие виды учебной деятельности, содержит много возможностей применения активных методов обучения и организации СРС на основе индивидуального подхода.

Любая лабораторная работа должна включать глубокую самостоятельную проработку теоретического материала, изучение методик проведения и планирование эксперимента, освоение измерительных средств, обработку и интерпретацию экспериментальных данных. При этом часть работ может не носить обязательный характер, а выполняться в рамках самостоятельной работы по курсу. В ряд работ целесообразно включить разделы с дополнительными элементами научных исследований, которые потребуют углубленной самостоятельной проработки теоретического материала.

Разработка комплекса методического обеспечения учебного процесса является важнейшим условием эффективности самостоятельной работы студентов. К такому комплексу следует отнести тексты лекций, учебные и методические пособия, лабораторные практикумы, банки заданий и задач, сформулированных на основе реальных данных, банк расчетных, моделирующих, тренажерных программ и программ для самоконтроля, автоматизированные обучающие и контролирующие системы, информационные базы дисциплины или группы родственных дисциплин и другое. Это позволит организовать

проблемное обучение, в котором студент является равноправным участником учебного процесса.

Результативность самостоятельной работы студентов во многом определяется наличием активных методов ее контроля. Существуют следующие виды контроля:

- входной контроль знаний и умений студентов при начале изучения очередной дисциплины;
- текущий контроль, то есть регулярное отслеживание уровня усвоения материала на лекциях, практических и лабораторных занятиях;
- промежуточный контроль по окончании изучения раздела или модуля курса;
- самоконтроль, осуществляемый студентом в процессе изучения дисциплины при подготовке к контрольным мероприятиям;
- итоговый контроль по дисциплине в виде зачета или экзамена;
- контроль остаточных знаний и умений спустя определенное время после завершения изучения дисциплины.

В последние годы наряду с традиционными формами контроля - коллоквиумами, зачетами, экзаменами достаточно широко вводятся новые методы, то есть организация самостоятельной работы студентов производится на основе современных образовательных технологий. В качестве такой технологии в современной практике высшего профессионального образования часто рассматривается рейтинговая система обучения, позволяющая студенту и преподавателю выступать в виде субъектов образовательной деятельности, т.е. являться партнерами.

Тестовый контроль знаний и умений студентов, который отличается объективностью, экономит время преподавателя, в значительной мере освобождает его от рутинной работы и позволяет в большей степени сосредоточиться на творческой части преподавания, обладает высокой степенью дифференциации испытуемых по уровню знаний и умений и очень эффективен при реализации рейтинговых систем, дает возможность в значительной мере индивидуализировать процесс обучения путем подбора индивидуальных заданий для практических занятий, индивидуальной и самостоятельной работы, позволяет прогнозировать темпы и результативность обучения каждого студента.

Тестирование помогает преподавателю выявить структуру знаний студентов и на этой основе переоценить методические подходы к обучению по дисциплине, индивидуализировать процесс обучения. Весьма эффективно использование тестов

непосредственно в процессе обучения, при самостоятельной работе студентов. В этом случае студент сам проверяет свои знания. Не ответив сразу на тестовое задание, студент получает подсказку, разъясняющую логику задания и выполняет его второй раз.

Следует отметить и все шире проникающие в учебный процесс автоматизированные обучающие и обучающе-контролирующие системы, которые позволяют студенту самостоятельно изучать ту или иную дисциплину и одновременно контролировать уровень усвоения материала.

Методические рекомендации для студентов по отдельным формам самостоятельной работы.

С первых же сентябрьских дней на студента обрушивается громадный объем информации, которую необходимо усвоить. Нужный материал содержится не только в лекциях (запомнить его – это только малая часть задачи), но и в учебниках, книгах, статьях. Порой возникает необходимость привлекать информационные ресурсы Интернет.

Система вузовского обучения подразумевает значительно большую самостоятельность студентов в планировании и организации своей деятельности. Вчерашнему школьнику сделать это бывает весьма непросто: если в школе ежедневный контроль со стороны учителя заставлял постоянно и систематически готовиться к занятиям, то в вузе вопрос об уровне знаний вплотную встает перед студентом только в период сессии. Такая ситуация оборачивается для некоторых соблазном весь семестр посвятить свободному времяпрепровождению («когда будет нужно – выучу!»), а когда приходит пора экзаменов, материала, подлежащего усвоению, оказывается так много, что никакая память не способна с ним справиться в оставшийся промежуток времени.

Работа с книгой.

При работе с книгой необходимо подобрать литературу, научиться правильно ее читать, вести записи. Для подбора литературы в библиотеке используются алфавитный и систематический каталоги.

Важно помнить, что рациональные навыки работы с книгой - это всегда большая экономия времени и сил.

Правильный подбор учебников рекомендуется преподавателем, читающим лекционный курс. Необходимая литература может быть также указана в методических разработках по данному курсу.

Изучая материал по учебнику, следует переходить к следующему вопросу только после правильного уяснения предыдущего, описывая на бумаге все выкладки и вычисления (в том числе те, которые в учебнике опущены или на лекции даны для самостоятельного вывода).

При изучении любой дисциплины большую и важную роль играет самостоятельная индивидуальная работа.

Особое внимание следует обратить на определение основных понятий курса. Студент должен подробно разбирать примеры, которые поясняют такие определения, и уметь строить аналогичные примеры самостоятельно. Нужно добиваться точного представления о том, что изучаешь. Полезно составлять опорные конспекты. При изучении материала по учебнику полезно в тетради (на специально отведенных полях) дополнять конспект лекций. Там же следует отмечать вопросы, выделенные студентом для консультации с преподавателем.

Выводы, полученные в результате изучения, рекомендуется в конспекте выделять, чтобы они при перечитывании записей лучше запоминались.

Опыт показывает, что многим студентам помогает составление листа опорных сигналов, содержащего важнейшие и наиболее часто употребляемые формулы и понятия. Такой лист помогает запомнить формулы, основные положения лекции, а также может служить постоянным справочником для студента.

Различают два вида чтения; первичное и вторичное. Первичное - это внимательное, неторопливое чтение, при котором можно остановиться на трудных местах. После него не должно остаться ни одного непонятого слова. Содержание не всегда может быть понятно после первичного чтения.

Задача вторичного чтения - полное усвоение смысла целого (по счету это чтение может быть и не вторым, а третьим или четвертым).

Правила самостоятельной работы с литературой.

Как уже отмечалось, самостоятельная работа с учебниками и книгами (а также самостоятельное теоретическое исследование проблем, обозначенных преподавателем на лекциях) – это важнейшее условие формирования у себя научного способа познания. Основные советы здесь можно свести к следующим:

- Составить перечень книг, с которыми Вам следует познакомиться; «не старайтесь запомнить все, что вам в ближайшее время не понадобится, – советует студенту и молодому ученому Г. Селье, – запомните только, где это можно отыскать» (Селье, 1987. С. 325).

- Сам такой перечень должен быть систематизированным (что необходимо для семинаров, что для экзаменов, что пригодится для написания курсовых и дипломных работ, а что Вас интересует за рамками официальной учебной деятельности, то есть что может расширить Вашу общую культуру...).

- Обязательно выписывать все выходные данные по каждой книге (при написании курсовых и дипломных работ это позволит очень сэкономить время).

- Разобраться для себя, какие книги (или какие главы книг) следует прочитать более внимательно, а какие – просто просмотреть.

- При составлении перечней литературы следует посоветоваться с преподавателями и научными руководителями (или даже с более подготовленными и эрудированными сокурсниками), которые помогут Вам лучше сориентироваться, на что стоит обратить большее внимание, а на что вообще не стоит тратить время...

- Естественно, все прочитанные книги, учебники и статьи следует конспектировать, но это не означает, что надо конспектировать «все подряд»: можно выписывать кратко основные идеи автора и иногда приводить наиболее яркие и показательные цитаты (с указанием страниц).

- Если книга – Ваша собственная, то допускается делать на полях книги краткие пометки или же в конце книги, на пустых страницах просто сделать свой «предметный указатель», где отмечаются наиболее интересные для Вас мысли и обязательно указываются страницы в тексте автора (это очень хороший совет, позволяющий экономить время и быстро находить «избранные» места в самых разных книгах).

- Если Вы раньше мало работали с научной литературой, то следует выработать в себе способность «воспринимать» сложные тексты; для этого лучший прием – научиться «читать медленно», когда Вам понятно каждое прочитанное слово (а если слово незнакомое, то либо с помощью словаря, либо с помощью преподавателя обязательно его узнать), и это может занять немалое время (у кого-то – до нескольких недель и даже месяцев); опыт показывает, что после этого студент каким-то «чудом» начинает буквально заглатывать книги и чуть ли не видеть «сквозь обложку», стоящая это работа или нет...

- «Либо читайте, либо перелистывайте материал, но не пытайтесь читать быстро... Если текст меня интересует, то чтение, размышление и даже фантазирование по этому поводу сливаются в единый процесс, в то время как вынужденное скорочтение не только не

способствует качеству чтения, но и не приносит чувства удовлетворения, которое мы получаем, размышляя о прочитанном», – советует Г. Селье (Селье, 1987. – С. 325-326).

- Есть еще один эффективный способ оптимизировать знакомство с научной литературой – следует увлечься какой-то идеей и все книги просматривать с точки зрения данной идеи. В этом случае студент (или молодой ученый) будет как бы искать аргументы «за» или «против» интересующей его идеи, и одновременно он будет как бы общаться с авторами этих книг по поводу своих идей и размышлений... Проблема лишь в том, как найти «свою» идею...

Чтение научного текста является частью познавательной деятельности. Ее цель – извлечение из текста необходимой информации. От того насколько осознанно читающим собственная внутренняя установка при обращении к печатному слову (найти нужные сведения, усвоить информацию полностью или частично, критически проанализировать материал и т.п.) во многом зависит эффективность осуществляемого действия.

Выделяют четыре основные установки в чтении научного текста:

- информационно-поисковый (задача – найти, выделить искомую информацию)
- усваивающая (усилия читателя направлены на то, чтобы как можно полнее осознать и запомнить как сами сведения излагаемые автором, так и всю логику его рассуждений)
- аналитико-критическая (читатель стремится критически осмыслить материал, проанализировав его, определив свое отношение к нему)
- творческая (создает у читателя готовность в том или ином виде – как отправной пункт для своих рассуждений, как образ для действия по аналогии и т.п. – использовать суждения автора, ход его мыслей, результат наблюдения, разработанную методику, дополнить их, подвергнуть новой проверке).

С наличием различных установок обращения к научному тексту связано существование и нескольких **видов чтения**:

1. библиографическое – просматривание карточек каталога, рекомендательных списков, сводных списков журналов и статей за год и т.п.;

2. просмотрное – используется для поиска материалов, содержащих нужную информацию, обычно к нему прибегают сразу после работы со списками литературы и каталогами, в результате такого просмотра читатель устанавливает, какие из источников будут использованы в дальнейшей работе;

3. ознакомительное – подразумевает сплошное, достаточно подробное прочтение отобранных статей, глав, отдельных страниц, цель – познакомиться с характером информации, узнать, какие вопросы вынесены автором на рассмотрение, провести сортировку материала;

4. изучающее – предполагает доскональное освоение материала; в ходе такого чтения проявляется доверие читателя к автору, готовность принять изложенную информацию, реализуется установка на предельно полное понимание материала;

5. аналитико-критическое и творческое чтение – два вида чтения близкие между собой тем, что участвуют в решении исследовательских задач. Первый из них предполагает направленный критический анализ, как самой информации, так и способов ее получения и подачи автором; второе – поиск тех суждений, фактов, по которым или в связи с которыми, читатель считает нужным высказать собственные мысли.

Из всех рассмотренных видов чтения основным для студентов является изучающее – именно оно позволяет в работе с учебной литературой накапливать знания в различных областях. Вот почему именно этот вид чтения в рамках учебной деятельности должен быть освоен в первую очередь. Кроме того, при овладении данным видом чтения формируются основные приемы, повышающие эффективность работы с научным текстом.

Основные виды систематизированной записи прочитанного:

1. Аннотирование – предельно краткое связное описание просмотренной или прочитанной книги (статьи), ее содержания, источников, характера и назначения;

2. Планирование – краткая логическая организация текста, раскрывающая содержание и структуру изучаемого материала;

3. Тезирование – лаконичное воспроизведение основных утверждений автора без привлечения фактического материала;

4. Цитирование – дословное выписывание из текста выдержек, извлечений, наиболее существенно отражающих ту или иную мысль автора;

5. Конспектирование – краткое и последовательное изложение содержания прочитанного.

Конспект – сложный способ изложения содержания книги или статьи в логической последовательности. Конспект аккумулирует в себе предыдущие виды записи, позволяет всесторонне охватить содержание книги, статьи. Поэтому умение составлять план, тезисы, делать выписки и другие записи определяет и технологию составления конспекта.

Методические рекомендации по составлению конспекта:

1. Внимательно прочитайте текст. Уточните в справочной литературе непонятные слова. При записи не забудьте вынести справочные данные на поля конспекта;
2. Выделите главное, составьте план;
3. Кратко сформулируйте основные положения текста, отметьте аргументацию автора;
4. Законспектируйте материал, четко следуя пунктам плана. При конспектировании старайтесь выразить мысль своими словами. Записи следует вести четко, ясно.
5. Грамотно записывайте цитаты. Цитируя, учитывайте лаконичность, значимость мысли.

В тексте конспекта желательно приводить не только тезисные положения, но и их доказательства. При оформлении конспекта необходимо стремиться к емкости каждого предложения. Мысли автора книги следует излагать кратко, заботясь о стиле и выразительности написанного. Число дополнительных элементов конспекта должно быть логически обоснованным, записи должны распределяться в определенной последовательности, отвечающей логической структуре произведения. Для уточнения и дополнения необходимо оставлять поля.

Овладение навыками конспектирования требует от студента целеустремленности, повседневной самостоятельной работы.

Выполняя самостоятельную работу под контролем преподавателя

студент должен:

– освоить минимум содержания, выносимый на самостоятельную работу студентов и предложенный преподавателем в соответствии с Государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования (ГОС ВПО/ГОС СПО) по данной дисциплине.

– планировать самостоятельную работу в соответствии с графиком самостоятельной работы, предложенным преподавателем.

– самостоятельную работу студент должен осуществлять в организационных формах, предусмотренных учебным планом и рабочей программой преподавателя.

– выполнять самостоятельную работу и отчитываться по ее результатам в соответствии с графиком представления результатов, видами и сроками отчетности по самостоятельной работе студентов.

студент может:

сверх предложенного преподавателем (при обосновании и согласовании с ним) и минимума обязательного содержания, определяемого ГОС ВПО/ГОС СПО по данной дисциплине:

- самостоятельно определять уровень (глубину) проработки содержания материала;
- предлагать дополнительные темы и вопросы для самостоятельной проработки;
- в рамках общего графика выполнения самостоятельной работы предлагать обоснованный индивидуальный график выполнения и отчетности по результатам самостоятельной работы;
- предлагать свои варианты организационных форм самостоятельной работы;
- использовать для самостоятельной работы методические пособия, учебные пособия, разработки сверх предложенного преподавателем перечня;
- использовать не только контроль, но и самоконтроль результатов самостоятельной работы в соответствии с методами самоконтроля, предложенными преподавателем или выбранными самостоятельно.

Самостоятельная работа студентов должна оказывать важное влияние на формирование личности будущего специалиста, она планируется студентом самостоятельно. Каждый студент самостоятельно определяет режим своей работы и меру труда, затрачиваемого на овладение учебным содержанием по каждой дисциплине. Он выполняет внеаудиторную работу по личному индивидуальному плану, в зависимости от его подготовки, времени и других условий.

6. Деятельность студентов по формированию и развитию навыков учебной самостоятельной работы

В процессе самостоятельной работы студент приобретает навыки самоорганизации, самоконтроля, самоуправления, саморефлексии и становится активным самостоятельным субъектом учебной деятельности.

Основной формой самостоятельной работы студента является изучение конспекта лекций, их дополнение, рекомендованной литературы, активное участие на практических и семинарских занятиях. Но для успешной учебной деятельности, ее интенсификации, необходимо учитывать следующие субъективные факторы:

1. Знание школьного программного материала, наличие прочной системы знаний, необходимой для усвоения основных вузовских курсов. Это особенно важно для математических дисциплин. Необходимо отличать пробелы в знаниях, затрудняющие усвоение нового материала, от малых способностей. Затратив силы на преодоление этих пробелов, студент обеспечит себе нормальную успеваемость и поверит в свои способности.

2. Наличие умений, навыков умственного труда:

а) умение конспектировать на лекции и при работе с книгой;

б) владение логическими операциями: сравнение, анализ, синтез, обобщение, определение понятий, правила систематизации и классификации.

3. Специфика познавательных психических процессов: внимание, память, речь, наблюдательность, интеллект и мышление. Слабое развитие каждого из них становится серьезным препятствием в учебе.

4. Хорошая работоспособность, которая обеспечивается нормальным физическим состоянием. Ведь серьезное учение - это большой многосторонний и разнообразный труд. Результат обучения оценивается не количеством сообщаемой информации, а качеством ее усвоения, умением ее использовать и развитием у себя способности к дальнейшему самостоятельному образованию.

5. Соответствие избранной деятельности, профессии индивидуальным способностям. Необходимо выработать у себя умение саморегулировать свое эмоциональное состояние и устранять обстоятельства, нарушающие деловой настрой, мешающие намеченной работе.

6. Овладение оптимальным стилем работы, обеспечивающим успех в деятельности. Чередование труда и пауз в работе, периоды отдыха, индивидуально обоснованная норма продолжительности сна, предпочтение вечерних или утренних занятий, стрессоустойчивость на экзаменах и особенности подготовки к ним,

7. Уровень требований к себе, определяемый сложившейся самооценкой.

Адекватная оценка знаний, достоинств, недостатков - важная составляющая самоорганизации человека, без нее невозможна успешная работа по управлению своим поведением, деятельностью.

Одна из основных особенностей обучения в высшей школе заключается в том, что постоянный внешний контроль заменяется самоконтролем, активная роль в обучении принадлежит уже не столько преподавателю, сколько студенту.

Зная основные методы научной организации умственного труда, можно при наименьших затратах времени, средств и трудовых усилий достичь наилучших результатов.

Эффективность усвоения поступающей информации зависит от работоспособности человека в тот или иной момент его деятельности.

Работоспособность - способность человека к труду с высокой степенью напряженности в течение определенного времени. Различают внутренние и внешние факторы работоспособности.

К внутренним факторам работоспособности относятся интеллектуальные особенности, воля, состояние здоровья.

К внешним:

- организация рабочего места, режим труда и отдыха;
- уровень организации труда - умение получить справку и пользоваться информацией;
- величина умственной нагрузки.

Выдающийся русский физиолог Н. Е. Введенский выделил следующие условия продуктивности умственной деятельности:

- во всякий труд нужно входить постепенно;
- мерность и ритм работы. Разным людям присущ более или менее разный темп работы;
- привычная последовательность и систематичность деятельности;
- правильное чередование труда и отдыха.

Отдых не предполагает обязательного полного бездействия со стороны человека, он может быть достигнут простой переменой дела. В течение дня работоспособность изменяется. Наиболее плодотворным является *утреннее время (с 8 до 14 часов)*, причем максимальная работоспособность приходится на период с 10 до 13 часов, затем *послеобеденное* - (с 16 до 19 часов) и *вечернее* (с 20 до 24 часов). Очень трудный для понимания материал лучше изучать в начале каждого отрезка времени (лучше всего утреннего) после хорошего отдыха. Через 1-1,5 часа нужны перерывы по 10 - 15 мин, через 3 - 4 часа работы отдых должен быть продолжительным - около часа.

Составной частью научной организации умственного труда является овладение техникой умственного труда.

Физически здоровый молодой человек, обладающий хорошей подготовкой и нормальными способностями, должен, будучи студентом, отдавать *учению 9-10 часов в день* (из них 6 часов в вузе и 3 - 4 часа дома). Любой предмет нельзя изучить за несколько дней перед экзаменом. Если студент в году работает систематически, то он быстро все вспомнит, восстановит забытое. Если же подготовка шла аврально, то у студента не будет даже общего представления о предмете, он забудет все сданное.

Следует взять за правило: *учиться ежедневно, начиная с первого дня семестра.*

Время, которым располагает студент для выполнения учебного плана, складывается из двух составляющих: одна из них - это аудиторная работа в вузе по расписанию занятий, другая - внеаудиторная самостоятельная работа. Задания и материалы для самостоятельной работы выдаются во время учебных занятий по расписанию, на этих же занятиях преподаватель осуществляет контроль за самостоятельной работой, а также оказывает помощь студентам по правильной организации работы.

Чтобы выполнить весь объем самостоятельной работы, необходимо заниматься по 3 - 5 часов ежедневно. Начинать самостоятельные внеаудиторные занятия следует с первых же дней семестра, пропущенные дни будут потеряны безвозвратно, компенсировать их позднее усиленными занятиями без снижения качества работы и ее производительности невозможно. Первые дни семестра очень важны для того, чтобы включиться в работу, установить определенный порядок, равномерный ритм на весь семестр. Ритм в работе - это ежедневные самостоятельные занятия, желательно в одни и те же часы, при целесообразном чередовании занятий с перерывами для отдыха. Вначале для того, чтобы организовать ритмичную работу, требуется сознательное напряжение воли. Как только человек втянулся в работу, принуждение снижается, возникает привычка, работа становится потребностью.

Если порядок в работе и ее ритм установлены правильно, то студент изо дня в день может работать, не снижая своей производительности и не перегружая себя. Правильная смена одного вида работы другим позволяет отдыхать, не прекращая работы.

Таким образом, первая задача организации внеаудиторной самостоятельной работы – это составление расписания, которое должно отражать время занятий, их характер (теоретический курс, практические занятия, графические работы, чтение), перерывы на обед, ужин, отдых, сон, проезд и т.д. Расписание не предопределяет содержания работы, ее

содержание неизбежно будет изменяться в течение семестра. Порядок же следует закрепить на весь семестр и приложить все усилия, чтобы поддерживать его неизменным (кроме исправления ошибок в планировании, которые могут возникнуть из-за недооценки объема работы или переоценки своих сил).

При однообразной работе человек утомляется больше, чем при работе разного характера. Однако не всегда целесообразно заниматься многими учебными дисциплинами в один и тот же день, так как при каждом переходе нужно вновь сосредоточить внимание, что может привести к потере времени. Наиболее целесообразно ежедневно работать не более чем над двумя-тремя дисциплинами.

Начиная работу, не нужно стремиться делать вначале самую тяжелую ее часть, надо выбрать что-нибудь среднее по трудности, затем перейти к более трудной работе. И напоследок оставить легкую часть, требующую не столько больших интеллектуальных усилий, сколько определенных моторных действий (черчение, построение графиков и т.п.).

Самостоятельные занятия потребуют интенсивного умственного труда, который необходимо не только правильно организовать, но и стимулировать. При этом очень важно уметь поддерживать устойчивое внимание к изучаемому материалу. Выработка внимания требует значительных волевых усилий. Именно поэтому, если студент замечает, что он часто отвлекается во время самостоятельных занятий, ему надо заставить себя сосредоточиться. Подобную процедуру необходимо проделывать постоянно, так как это является тренировкой внимания. Устойчивое внимание появляется тогда, когда человек относится к делу с интересом.

Следует правильно организовать свои занятия по времени: 50 минут - работа, 5-10 минут - перерыв; после 3 часов работы перерыв - 20-25 минут. Иначе нарастающее утомление повлечет неустойчивость внимания. Очень существенным фактором, влияющим на повышение умственной работоспособности, являются систематические занятия физической культурой. Организация активного отдыха предусматривает чередование умственной и физической деятельности, что полностью восстанавливает работоспособность человека.

Самопроверка.

После изучения определенной темы по записям в конспекте и учебнику, а также решения достаточного количества соответствующих задач на практических занятиях и самостоятельно студенту рекомендуется, используя лист опорных сигналов, воспроизвести

по памяти определения, выводы формул, формулировки основных положений и доказательств.

В случае необходимости нужно еще раз внимательно разобраться в материале.

Иногда недостаточность усвоения того или иного вопроса выясняется только при изучении дальнейшего материала. В этом случае надо вернуться назад и повторить плохо усвоенный материал. Важный критерий усвоения теоретического материала - умение решать задачи или пройти тестирование по пройденному материалу. Однако следует помнить, что правильное решение задачи может получиться в результате применения механически заученных формул без понимания сущности теоретических положений.

Консультации

Если в процессе самостоятельной работы над изучением теоретического материала или при решении задач у студента возникают вопросы, разрешить которые самостоятельно не удастся, необходимо обратиться к преподавателю для получения у него разъяснений или указаний. В своих вопросах студент должен четко выразить, в чем он испытывает затруднения, характер этого затруднения. За консультацией следует обращаться и в случае, если возникнут сомнения в правильности ответов на вопросы самопроверки.

Подготовка к экзаменам и зачетам.

Изучение многих общепрофессиональных и специальных дисциплин завершается экзаменом. Подготовка к экзамену способствует закреплению, углублению и обобщению знаний, получаемых, в процессе обучения, а также применению их к решению практических задач. Готовясь к экзамену, студент ликвидирует имеющиеся пробелы в знаниях, углубляет, систематизирует и упорядочивает свои знания. На экзамене студент демонстрирует то, что он приобрел в процессе обучения по конкретной учебной дисциплине.

Экзаменационная сессия - это серия экзаменов, установленных учебным планом. Между экзаменами интервал 3-4 дня. Не следует думать, что 3-4 дня достаточно для успешной подготовки к экзаменам.

В эти 3-4 дня нужно систематизировать уже имеющиеся знания. На консультации перед экзаменом студентов познакомят с основными требованиями, ответят на возникшие у них вопросы. Поэтому посещение консультаций обязательно.

Требования к организации подготовки к экзаменам те же, что и при занятиях в течение семестра, но соблюдаться они должны более строго. Во-первых, очень важно соблюдение режима дня; сон не менее 8 часов в сутки, занятия заканчиваются не позднее,

чем за 2-3 часа до сна. Оптимальное время занятий, особенно по математике - утренние и дневные часы. В перерывах между занятиями рекомендуются прогулки на свежем воздухе, неустойчивые занятия спортом. Во-вторых, наличие хороших собственных конспектов лекций. Даже в том случае, если была пропущена какая-либо лекция, необходимо во время ее восстановить (переписать ее на кафедре), обдумать, снять возникшие вопросы для того, чтобы запоминание материала было осознанным. В-третьих, при подготовке к экзаменам у студента должен быть хороший учебник или конспект литературы, прочитанной по указанию преподавателя в течение семестра. Здесь можно эффективно использовать листы опорных сигналов.

Вначале следует просмотреть весь материал по сдаваемой дисциплине, отметить для себя трудные вопросы. Обязательно в них разобраться. В заключение еще раз целесообразно повторить основные положения, используя при этом листы опорных сигналов.

Систематическая подготовка к занятиям в течение семестра позволит использовать время экзаменационной сессии для систематизации знаний.

Правила подготовки к зачетам и экзаменам:

- Лучше сразу сориентироваться во всем материале и обязательно расположить весь материал согласно экзаменационным вопросам (или вопросам, обсуждаемым на семинарах), эта работа может занять много времени, но все остальное – это уже технические детали (главное – это ориентировка в материале!).

- Сама подготовка связана не только с «запоминанием». Подготовка также предполагает и переосмысление материала, и даже рассмотрение альтернативных идей.

- Готовить «шпаргалки» полезно, но пользоваться ими рискованно. Главный смысл подготовки «шпаргалок» – это систематизация и оптимизация знаний по данному предмету, что само по себе прекрасно – это очень сложная и важная для студента работа, более сложная и важная, чем простое поглощение массы учебной информации. Если студент самостоятельно подготовил такие «шпаргалки», то, скорее всего, он и экзамены сдавать будет более уверенно, так как у него уже сформирована общая ориентировка в сложном материале.

- Как это ни парадоксально, но использование «шпаргалок» часто позволяет отвечающему студенту лучше демонстрировать свои познания (точнее – ориентировку в знаниях, что намного важнее знания «запомненного» и «тут же забытого» после сдачи экзамена).

- Сначала студент должен продемонстрировать, что он «усвоил» все, что требуется по программе обучения (или по программе данного преподавателя), и лишь после этого он вправе высказать иные, желательно аргументированные точки зрения.

7. Требования к учебно-методическому обеспечению самостоятельной работы студентов

Для нормальной самостоятельной работы студент должен быть обеспечен достаточным количеством учебных пособий разного вида. Чем более разнообразны учебные пособия, тем более успешна будет самостоятельная работа студента, так как каждый может выбрать себе учебное пособие по силам, по склонностям, по материальным возможностям. Должны быть пособия краткие и подробные, с неглубокими и глубокими теоретическими обоснованиями, теоретического и практического содержания. Нужны справочники, конспекты-справочники, учебники. Часть учебных пособий должна находиться в учебной студенческой библиотеке, часть пособий студент должен иметь возможность купить для личного пользования в книжном магазине учебного заведения. Основная часть учебных пособий должна быть в бумажном виде (книги, брошюры, чертежи и т.д.).

Наряду с ними нужно создавать, накапливать в учебных фондах и продавать учебные пособия электронного вида. Этот вид учебных пособий в обозримом будущем не может стать основным и вряд ли когда-нибудь станет. Это – вспомогательные, дополнительные учебные пособия, используемые в основном для заочного, дистанционного образования. Количество учебных пособий в учебном фонде библиотеки должно быть таким, чтобы каждый студент мог получить хотя бы один из рекомендованных учебников.

Многоуровневая система высшего образования должна предоставлять человеку условия для развития его потенциальных возможностей и наиболее полного удовлетворения потребности личности в самореализации. Поэтому на каждом из уровней подготовки самостоятельная работа студентов (СРС) есть обязательное условие, которое должно быть соблюдено для достижения проектируемых результатов обучения. Правильная (психологически и дидактически обоснованная) организация СРС при изучении каждой дисциплины – это один из основных педагогических путей развития и становления творческих качеств личности учащегося на каждом уровне обучения.

Из дидактики следует, что для непрерывного развития учащегося и становления его как творческой личности все элементы содержания образования (знания, умения и навыки, опыт творческой и оценочной деятельности), выделенные в рамках определенной дисциплины, должны быть им усвоены с установкой на перенос и активное использование. Поэтому на первом уровне обучения каждого студента по каждой учебной дисциплине нужно снабдить комплектом учебно-методических материалов, помогающих ему организовывать самостоятельную работу. В такой комплект обязательно должны входить: программа, адаптированная для студента; учебная литература (учебник, задачник, руководство по выполнению лабораторных работ); система заданий для самостоятельной работы студентов; методические указания по организации самостоятельной работы при выполнении заданий по разным видам занятий, включая и курсовые работы (проекты).

На втором и третьем уровнях обучения их следует снабдить методическими указаниями по выполнению выпускной работы, завершающей подготовку специалиста. Программа должна содержать: обоснование необходимости изучения дисциплины, написанное в убеждающей и понятной для студентов форме; четкую формулировку цели изучения и задач, которые должны быть решены для достижения общей цели; последовательность тем и разделов курса дисциплины, обязательных для данного направления подготовки; перечень видов деятельности, которые должен освоить студент, выполняя задания по дисциплине; перечни методологических и предметных знаний, общеобразовательных и специальных умений (с указанием уровня их усвоения), которыми необходимо овладеть в процессе изучения данной дисциплины; сроки и способы текущего, рубежного и итогового контроля уровня усвоения знаний сформированности умений.

Учебная литература по содержанию и последовательности представления материала должна соответствовать программе. Объем, научный уровень и стиль изложения должны позволять каждому студенту самостоятельно усвоить приведенный в ней материал за время, отведенное на его изучение, и овладеть знаниями, умениями, видами деятельности, перечисленными в программе. Для обеспечения терминологической однозначности в системе знаний, усваиваемых студентом, каждое учебное пособие (или другой вид учебной литературы) должно содержать словарь основных терминов, используемых в нем.

Задания для самостоятельной работы должны быть конкретными. Их содержание, соответствуя программе, должно знакомить студентов с современными методами решения задач данной дисциплины.

Структура заданий должна соответствовать принципу доступности: от известного к неизвестному и от простого к сложному, а трудоемкость – времени, выделенному программой на самостоятельную работу по изучению данной темы. В заданиях следует указывать знания и умения, которыми должен овладеть студент по мере их выполнения. Кроме того, в них нужно включать вопросы для самоконтроля и взаимного контроля, тесты и контрольные вопросы для оценки и самооценки уровня усвоения знаний, сформированности умений.

Методические указания по организации СРС на каждом уровне обучения должны способствовать непрерывному развитию у них рациональных приемов познавательной деятельности в процессе изучения конкретных дисциплин. Основное назначение всех методических указаний – дать возможность каждому студенту перейти от деятельности, выполняемой под руководством преподавателя, к деятельности, организуемой самостоятельно, к полной замене контроля со стороны преподавателя самоконтролем. Поэтому они должны содержать подробное описание рациональных приемов выполнения перечисленных видов деятельности, критериев оценки выполненных работ, а также рекомендации по эффективному использованию консультаций и по работе при подготовке и сдаче экзаменов.

Каждый из названных учебно-методических материалов влияет в большей степени на один из этапов усвоения знаний и видов деятельности, но одновременно способствует осуществлению других этапов и более полной реализации их задач.

Так, программа с четко выделенной целью и перечнем задач, влияющих на ее достижение, определяет мотивационный этап и способствует организации деятельности на всех остальных, указывая последовательность изучаемых разделов, сроки контроля. Учебная литература служит информационной основой, прежде всего для ориентировочного этапа. В то же время работа с литературой усиливает мотивацию, если изложение материала по уровню сложности соответствует зоне ближайшего развития студента; помогает осуществлению исполнительского и контрольного этапов, если в ней указаны особенности выполнения заданий, даны контрольные вопросы.

Задания для самостоятельной работы организуют исполнительский этап, задавая последовательность видов деятельности, необходимых для усвоения знаний и приобретения умений. Так как задания содержат средства контроля, то они определяют и контрольный этап.

Вопросы и задачи в заданиях требуют от студента не только воспроизведения знаний, но и проявления творчества, формируют и развивают его опыт творческой деятельности. Это расширяет основы мотивации, усиливает и укрепляет ее. В целом содержание и структура заданий, отвечающих перечисленным требованиям, позволяет регулярно занимающимся студентам получать удовлетворение от самостоятельно выполненной работы. Такой эмоциональный фон, в свою очередь, формирует положительное отношение к выполненному делу, а через него – и к изучаемой дисциплине.

Методические указания по организации СРС способствуют грамотному и рациональному осуществлению исполнительского этапа, обеспечивают контрольный этап. Для этого виды деятельности, активно используемые при изучении дисциплины, должны быть подробно описаны в указаниях с выделением последовательности действий и даже операций. В этом случае сами виды деятельности становятся предметом изучения, что дает верное направление ориентировочному этапу и, безусловно, усиливает мотивацию обучения. Работа студентов с такими методическими указаниями позволяет им уже при изучении общенаучных дисциплин усвоить полную и обобщенную ориентировочную основу для каждого из таких видов деятельности, как работа с литературой, проведение эксперимента, решение задач.

Таким образом, создание для каждой учебной дисциплины рассмотренного комплекта учебно-методических материалов обеспечивает обязательные этапы усвоения знаний, видов деятельности, опыта творчества. Снабжение таким комплектом каждого студента – необходимое условие полной реализации в процессе обучения всех возможностей СРС как вида познавательной деятельности, метода и средства учения и преподавания.

8. Самостоятельная работа студента - необходимое звено становления исследователя и специалиста

Прогресс науки и техники, информационных технологий приводит к значительному увеличению научной информации, что предъявляет более высокие требования не только к моральным, нравственным свойствам человека, но и в особенности, постоянно возрастающие требования в области образования – обновление, модернизация общих и профессиональных знаний, умений специалиста.

Всякое образование должно выступать как динамический процесс, присущий человеку и продолжающийся всю его жизнь. Овладение научной мыслью и языком науки является необходимой составляющей в самоорганизации будущего специалиста исследователя. Под этим понимается не столько накопление знаний, сколько овладение научно обоснованными способами их приобретения. В этом, вообще говоря, состоит основная задача вуза.

Специфика вузовского учебного процесса, в организации которого самостоятельной работе студента отводятся все больше места, состоит в том, что он является как будто бы последним и самым адекватным звеном для реализации этой задачи. Ибо во время учебы в вузе происходит выработка стиля, навыков учебной (познавательной) деятельности, рациональный характер которых будет способствовать постоянному обновлению знаний высококвалифицированного выпускника вуза.

Однако до этого пути существуют определенные трудности, в частности, переход студента от синтетического процесса обучения в средней школе, к аналитическому в высшей. Это связано как с новым содержанием обучения (расширение общего образования и углубление профессиональной подготовки), так и с новыми, неизвестными до сих пор формами: обучения (лекции, семинары, лабораторные занятия и т.д.). Студент получает не только знания, предусмотренные программой и учебными пособиями, но он также должен познакомиться со способами приобретения знаний так, чтобы суметь оценить, что мы знаем, откуда мы это знаем и как этого знания мы достигли. Ко всему этому приходят через собственную самостоятельную работу.

Это и потому, что самостоятельно приобретенные знания являются более оперативными, они становятся личной собственностью, а также мотивом поведения, развивают интеллектуальные черты, внимание, наблюдательность, критичность, умение оценивать. Роль преподавателя в основном заключается в руководстве накопления знаний (по отношению к первокурсникам), а в последующие годы учебы, на старших курсах, в совместном установлении проблем и заботе о самостоятельных поисках студента, а также контроллинга за их деятельностью. Отметим, что нельзя ограничиваться только приобретением знаний предусмотренных программой изучаемой дисциплины, надо постоянно углублять полученные знания, сосредотачивая их на какой-нибудь узкой определенной области, соответствующей интересам студента. Углубленное изучение всех предметов, предусмотренных программой, на практике является возможным, и хорошая

организация работы позволяет экономить время, что создает условия для глубокого, систематического, заинтересованного изучения самостоятельно выбранной студентом темы.

Конечно, все советы, примеры, рекомендации в этой области, даваемые преподавателем, или определенными публикациями, или другими источниками, не гарантируют никакого успеха без проявления собственной активности в этом деле, т.е. они не дают готовых рецептов, а должны способствовать анализу собственной работы, ее целей, организации в соответствии с индивидуальными особенностями. Учитывая личные возможности, существующие условия жизни и работы, навыки, на основе этих рекомендаций, возможно, выработать индивидуально обоснованную совокупность методов, способов, найти свой стиль или усовершенствовать его, чтобы изучив определенный материал, иметь время оценить его значимость, пригодность и возможности его применения, чтобы, в конечном счете, обеспечить успешность своей учебы с будущей профессиональной деятельности.

Список используемой литературы

1. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ СТАНДАРТ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ направление подготовки бакалавриата 05.03.06 Экология и природопользование
2. Методические рекомендации для студентов по организации самостоятельной работы./ ГОУ ВПО «Московский государственный гуманитарный университет им. М.А. Шолохова». 2010г

**Министерство образования и науки РФ
ГОУ ВО
«Уральский государственный горный
университет»**

Новикова Н.А.

Методические указания

**Для выполнения лабораторных работ по дисциплине
«Метрология, стандартизация и сертификация» для студентов СПО**

Екатеринбург

ВВЕДЕНИЕ

В курсе «Стандартизация, метрология и подтверждение соответствия» студенты дневного обучения факультета СПО выполняют лабораторные работы в объеме 10 часов.

Лабораторные работы выполняются по техническим измерениям.

1. Измерение размеров деталей штанге инструментами – 2 часа.
2. Измерение размеров детали микрометрическими инструментами- 2 часа.
3. Измерение размеров деталей при помощи концевых мер длины и рычажно-зубчатыми приборами – 2 часа.
4. Контроль зубчатых колес - 4 часа.

Студенты заочного обучения выполняют вместо первых трех работ одну комплексную работу (контроль размеров поршня) - 4 часа; контроль зубчатых колес. - 2 часа.

Все отчеты выполняются на стандартных бланках, мягким графическим карандашом. На каждую работу выдается готовый отпечатанный бланк, поэтому в данной методической разработке форма отчетов не приводится.

Лабораторная работа № 1

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕТАЛЕЙ ШТАНГЕНИНСТРУМЕНТАМИ

Цель: Ознакомиться с конструкциями нониуса штангенинструментов и получить навык измерения штангенинструментами.

Для выполнения работы студенту выдается: штангенциркуль модели ШЦ-П, штангенрейсмус, штангенглубомер, деталь для измерения, ГОСТ 25347-82 (СТ СЭВ 144-75), РДМУ98-77, чертеж детали.

Задание 1. Ознакомиться с конструкцией штангенциркуля, штангенглубомера и штангенрейсмуса; паспортные данные приборов занести в табл.1.1 отчета.

Задание 2. Измерить размеры заданной детали. Наружные размеры d_1 и d_2 измерять в трех сечениях (1, 2, 3, см. рис.1) и в двух взаимно перпендикулярных направлениях (1-1 и 2-2).

Диаметры отверстий D_1 и D_2 измерять по два раза (в направлении 1-1 и 2-2) с одного торца и аналогично с другого торца детали.

Длину детали и длину уступов измеряют по четыре раза через 90° . Длину детали измеряют с помощью штангенрейсмуса, установив деталь и рейсмус на поверочную плиту, размеры уступов измерять штангенглубомером.

Результаты измерений детали занести в таблицу 1.2 отчета.

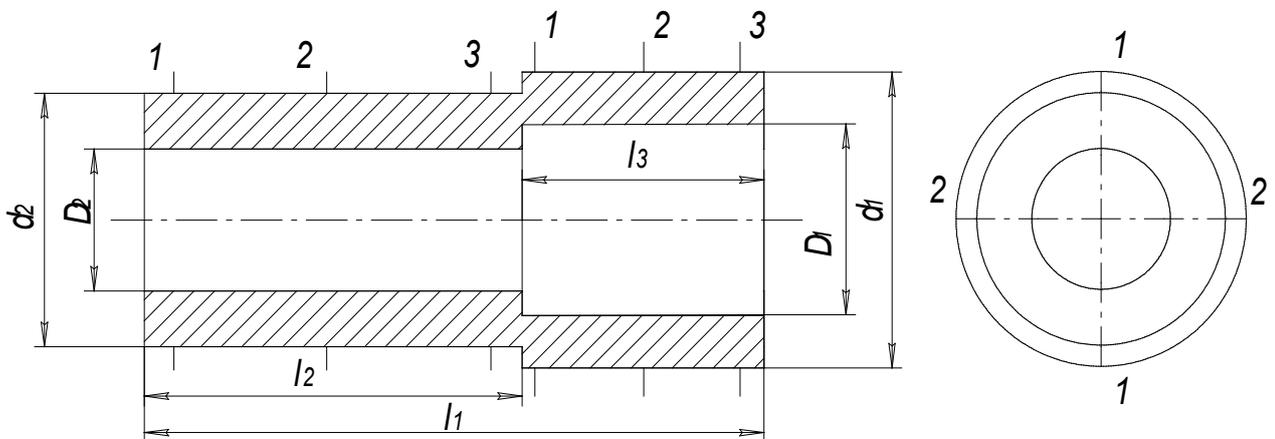


Рис. 1. Схема измерения

Задание 3. Дать заключение о годности детали по каждому размеру, для чего:

а) по чертежу детали выписать условные обозначения полей допусков для каждого размера;

б) в таблицах по ГОСТ 25347-82 (СТ СЭВ 144-75) для каждого поля допуска выписать числовые отклонения и определить предельно допустимые размеры;

в) выполнить анализ годности по каждому размеру. Если измеренные размеры окажутся меньше наименьшего допустимого, то находят разницу

между наименьшим допустимым размером и наименьшим размером, полученным при измерении и в отчете указывают «Размер занижен на ... мм».

Если измеренные размеры окажутся больше допустимого размера, то вычисляется разница между наибольшим измеренным и наибольшим допустимым размером и в отчете указать «Размер завыщен на... мм»

При защите лаб. работы № 1 студент должен знать:

1. Как устроен нониус.
2. Как установить заданный размер на штангенциркуле.
3. Показать, как производились измерения наружных и внутренних поверхностей.
4. Уметь анализировать погрешности формы размеров деталей, полученных при измерении.

Таблица 1

Номинальные размеры деталей

Номер детали	d_1	d_2	D_1	D_2	l_1		L_3
1	50a11	40js12	40c11	26B11	74h12	42Js12	26Js12
2	40b12	35a11	28B12	25C11	90h11	56H12	32H12
3	38d11	32b12	28Js12	20B12	74h12	35Js12	26H12
4	44b11	40h12	35B12	28A11	80h12	50H12	24Js12
5	50c11	40b12	40A11	25B12	75h14	42H14	29Js14
6	68b12	50b11	56A11	42B12	85h14	45H14	30Js14
7	45a11	38b11	35C11	28B12	80h14	50H14	25Js14
8	42d11	34a11	32B12	25Js12	96h12	50H12	35H14
9	62d11	55b11	50H12	42B12	100h11	60H12	35Js14
10	38b12	32c11	36B11	22A11	72h14	35H14	26H14
11	38d11	32c11	28B11	20A11	70h14	30H14	26H14
12	38b12	32b12	16H12	12H12	80h14	35H14	35H14
13	40h12	30b12	26A11	20H12	58h14	38H14	14H14
14	60d11	50c11	46H12	35H11	80h12	40H12	32H14
15							
16	60b12	54b11	50H12	42H12	82h12	50H12	22H12
17	48d11	40c11	36H12	30H12	100h14	50H14	40H14
18	48b12	38a11	36B12	30A11	100h12	50h12	48h12
19	44b12	40d11	36B12	26B12	100h14	50H14	34Js12
20	48a11	45b11	40B12	36A11	75h14	43H14	20H14
21	50c11	36d11	38H12	25A11	75h12	32H14	30H14
22	40d11	36h12	35H11	26B12	100h14	58H12	38H12

23	50a11	38d11	35A11	32B12	70h14	34H12	35H14
24	48b12	42c11	40B12	32A11	72h12	42H14	22H14
25	48d11	42h12	40D11	32B12	72h12	42H12	22H14
26	48a11	38b12	36H12	28A11	64h14	32H14	30H14
27	46b12	38h11	34H12	26H11	80h14	55H14	20H14
28	42c11	38a11	32B12	26A11	88h12	46H14	35H14
29	45b12	38d11	35H12	28H12	80h12	40H14	36H14
30	42d11	38h12	35H11	28B12	90h12	48H12	36H14
31	48a11	40d11	34A11	28D11	85h14	45H14	30H14
32	48d11	40a11	36B12	28C11	75h14	50H14	25H14
33	46b11	38d11	35D11	30B12	74h14	36H14	30H14
34	45b12	40d11	36B12	30D11	60h12	25H12	26H14
35	32c11	26b12	24A11	20D11	75h12	36H14	40H14

Лабораторная работа № 2

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕТАЛЕЙ МИКРОМЕТРИЧЕСКИМИ ИНСТРУМЕНТАМИ

Цель: Ознакомится с конструкцией микрометрических измерительных приборов и приобрести навык измерения гладким микрометром и микрометрическим нутромером.

Для выполнения работы выдаются: гладкий микрометр нужного предела измерения, микрометрический нутромер, РДМУ 98-77, ГОСТ 25347-82 (СТ СЭВ 144-75), чертеж деталей, подлежащих контролю.

Задание 1. Ознакомится с конструкцией гладкого микрометра, настроить прибор на нуль, занести паспортные данные прибора в табл. 2.1 отчета.

Задание 2. Измерить наружную цилиндрическую поверхность заданной детали, и результат измерений занести в табл. 2.2 отчета.

Измеряется одна цилиндрическая поверхность шесть раз: в трех сечениях (1, 2, 3) и в двух направлениях взаимно перпендикулярных (1-1 и 2-2) согласно схеме, указанной на рис 2, а.

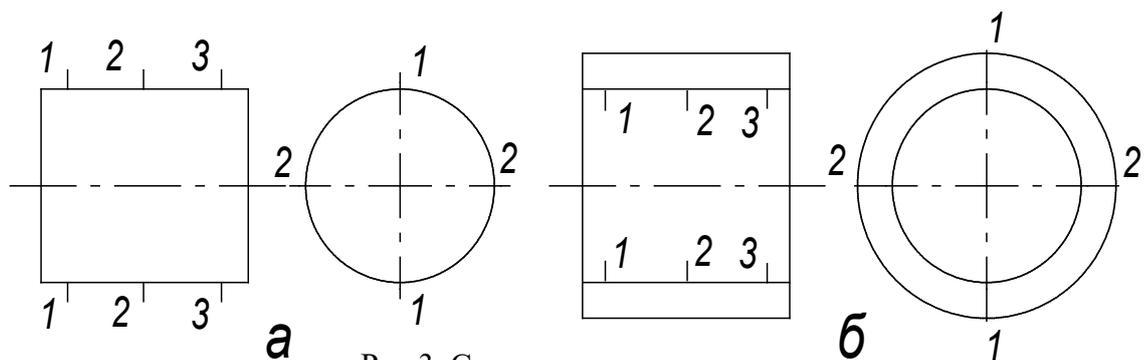


Рис.3. Схема измерения

Задание 3. Ознакомиться с устройством микрометрического нутромера, настроить прибор на нуль, занести паспортные данные в табл. 2 отчета.

Задание 4. Измерить микрометрическим нутромером одно отверстие у заданной детали, результаты измерения занести в табл. 2.3 отчета. Отверстие измерять в трех сечениях (1, 2, 3) и двух взаимно перпендикулярных направлениях (1-1 и 2-2) см. рис. 2, б. При измерении микрометрическим нутромером отверстия в графу "Отчет по микровинту" записывать только то, что прочтете на приборе, не прибавляя размера вставок и начального размера прибора.

Задание 5. Дать заключение о годности размеров, подвергающихся контролю, для чего:

а) согласно чертежа детали вписывают в таблицу отчета поля допусков на контролируемые размеры и в таблицах ГОСТ 25347-82 (СТ СЭВ 144-75) найти числовые предельные отклонения для каждого размера;

б) определить предельные размеры для поверхностей, подвергавшихся контролю;

в) дать заключение о годности по размеру, аналогично тому, как предусмотрено в лабораторной работе № 1.

г) определить действительные погрешности формы у поверхностей деталей, подвергшихся контролю.

При контроле размеров детали микрометрическими инструментами можно измерить только частные погрешности.

В поперечном сечении может иметь место овальность, а в продольном сечении- конусообразность, бочкообразность или седлообразность.

Для определения овальности необходимо сравнить размеры по отдельным сечениям (1, 2, 3) и где будет большая полуразность размеров, ту погрешность записывать в отчет.

Для определения погрешностей формы в продольном сечении необходимо сравнивать размеры, полученные в одном направлении (1-1 или 2-2). Если окажется, что размеры от сечения 1 к сечению 3 постепенно увеличиваются или уменьшаются, то в этом случае имеет место конусообразность, числовая величина которой получается как полуразность крайних размеров.

Если размеры в крайних сечениях будут меньше чем в среднем сечении, то имеем бочкообразность и в отчет записывать большую полуразность. Если размеры в крайних сечениях окажутся меньше размера в среднем сечении, то в данном случае имеем седлообразность, в отчете записывать большую полуразность. Принять обозначения: овальности знаком - $\Delta_{ов}$, конусообразность - $\Delta_{к}$, бочкообразность - $\Delta_{б}$ и седлообразность - $\Delta_{с}$. Деталь считается годной по погрешностям формы, если погрешности не превышают половины допуска на размер детали.

При защите лаб. работы № 2 студент должен знать:

1. Как устроено отсчетное устройство микрометра или микрометрического устройства.

2. Уметь настраивать микрометрические инструменты на нуль.

3. Правильно снимать размер по шкале микрометрических приборов.

4. Уметь определять погрешности формы цилиндрических деталей.

На рис. 4 представлен чертеж измеряемого поршня, а в таблицах 2 и 3 приведены номинальные и ремонтные размеры поршней.

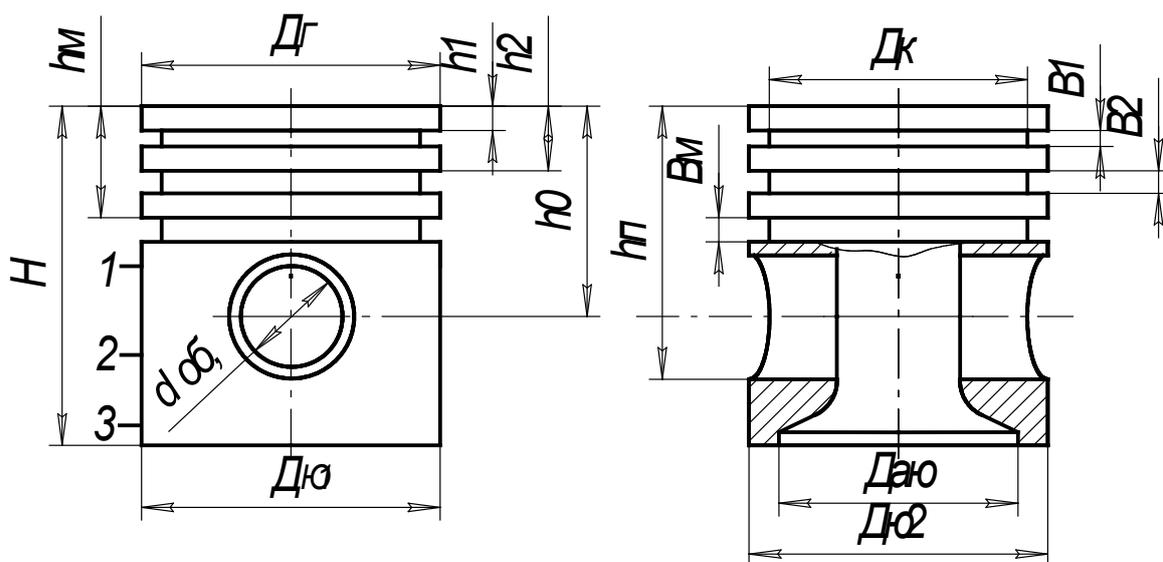


Рис.4. Чертеж поршня

Таблица 2

Номинальные и ремонтные размеры

Размер	Номинальный размер	Номинал ремонтного размера			Допуск формы или расположения
		1	2	3	
Дг	99,3h9	99,88	100,30	100,80	Овальн. 0,05 Конусн. 0,03
Дю1	100js8	100,50	101,00	101,50	Овальн. 0,12
Дю2	99,75js9	100,25	100,75	101,25	Конусн. 0,01
Дою	93,8H8	94,30	94,80	95,30	Овальн. 0,5 $T_{дою}$
Дк	89,0h11	89,50	90,00	90,50	Овальн. 0,5 $T_{дк}$
Доб	28N5				Овальн. 0,002 Конусн. 0,001
В1	2,0D9				Непараллельн. стенки 0,1
В2	2,0D9				
В3	2,0D9				
Вм	5,0D9				
Н	110h14				Непарал.: T_n
h1	11js12				Непарал.: T_h
h2	19js12				
h3	25js12				
hm	31,5js12				
ho	52,5js10				Непараллельность 0,035/100
hp	76,5js10				
dp	28h5				Овальность 0,5 T_{dp}

Поршень ЗИЛ-130

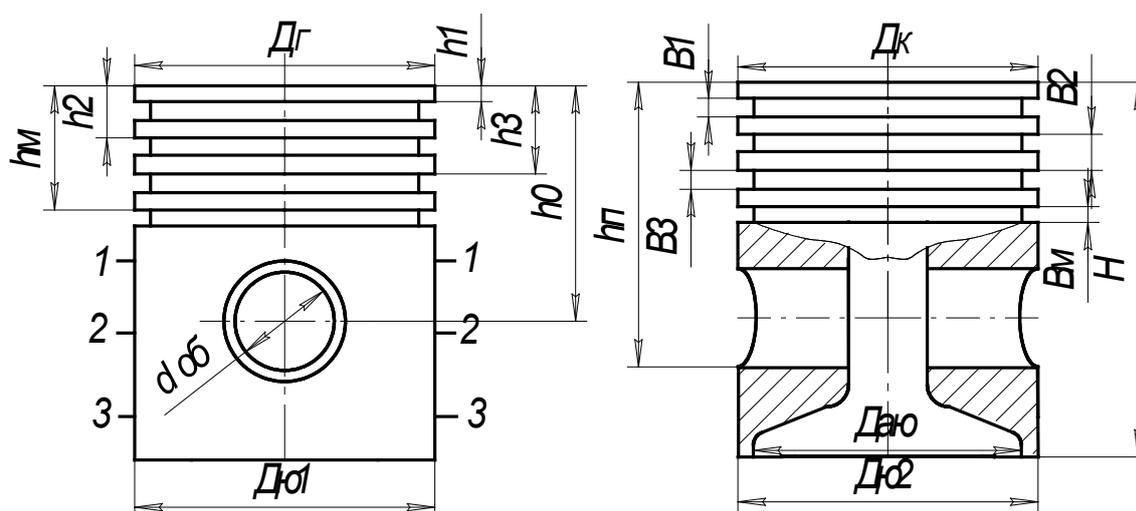


Рис.5. Чертеж поршня

Таблица 3

Размер	Номинальный размер	Номинал ремонтного размера			Допуск формы или расположения
		1	2	3	
Дг	101d9	101,4	101,9	102,4	Овальн. 0,05 Конусн. 0,10
Дю1	101,5js8	102,0	102,5	103,0	Овальн. 0,08 Конусн. 0,03
Дю2	101,3js9	101,85	102,35	102,85	
Дою	94,5H8	94,5	94,5	94,5	Овальн. 0,5 Тдою
Дк	92h11	92,5	93,0	93,5	Овальн. 0,5 Тдк
доб	28N5				Овальн. 0,003 Конусн. 0,002
В1	3,0D9				Непараллельн. стенок 0,05
В2	3,0D9				
В3	3,0D9				
Вм	4,8D9				
Н	106h14				Непарал.: Тн
Н1	6,0js12				Непарал.: Тн
Н2	12,0js12				
Н3	18,0js12				
hm	24,0js12				
ho	56js10				Непараллельность 0,05/100
hп	70js10				
dp	28h5				Овальность 0,5 Тdp
Поршень ЗИЛ-130					

Лабораторная работа № 3

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ДЕТАЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ КОНЦЕВЫХ МЕР ДЛИНЫ И РЫЧАЖНО-ЗУБЧАТЫХ ПРИБОРОВ

Цель: Ознакомиться с конструкцией концевых мер длины. Научиться измерять детали при помощи концевых мер длины и принадлежностей к ним.

Ознакомиться с конструкцией рычажной скобы, рычажного микрометра, индикатора часового типа, пружинной головкой, индикаторным нутромером и освоить технику измерения при помощи этих приборов.

Для выполнения работы студенту выдаются: набор концевых мер длины №1, принадлежности к концевым мерам, рычажный микрометр, рычажная скоба, пружинная головка со стойкой, нутромер индикаторный, ГОСТ 25347-82, РДМУ-98-77.

Задание 1. Освоить технику измерения размеров деталей при помощи концевых мер длины и принадлежностей к ним.

Задание 2. Ознакомиться с конструкцией измерительных головок, рычажного микрометра, рычажной скобы, настроить нужный прибор на нуль, занести паспортные данные в таблицу 3.3 отчета.

Задание 3. Измерить наружный диаметр заданной детали измерительной головкой, или рычажной скобой, или рычажным микрометром (выполнить шесть замеров в трех сечениях и двух взаимно перпендикулярных направлениях, согласно рис.3, а). Результаты измерений занести в таблицу 3.4 отчета.

Задание 4. Ознакомление с устройством индикаторного нутромера, настроить нутромер на нуль и занести паспортные данные в таблицу 3.3 отчета.

Задание 5. Измерить индикаторным нутромером размеры отверстия в трех сечениях и двух взаимно перпендикулярных направлениях. Результаты измерений занести в табл. 3.5 отчета.

Задание 6. Дать заключение о годности по размеру и форме, аналогично, как это предусмотрено для лабораторных работ № 1 и № 2. Допуски формы принимать равными половине допуска на размер детали.

При защите лаб. работы № 3 студент должен уметь:

1. Настраивать на нуль рычажную скобу, рычажный микрометр, измерительные головки на универсальной стойке, индикаторный нутромер.
2. Правильно снимать отсчет по каждому из перечисленных приборов.
3. Определять погрешности формы по результатам измерений.

Лабораторная работа № 4

КОНТРОЛЬ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС

Цель: Ознакомиться с системой допусков и посадок цилиндрических зубчатых передач и методикой контроля параметров зубчатого колеса.

Для работы студенту выдается: цилиндрическое зубчатое некоррелированное колесо, штангенциркуль с ценой 0,05 мм, тангенциальный зубомер, штангензубомер, нормалемер, ГОСТ 1643-81 (СТ СЭВ 641-77), ГОСТ 25346-82 (СТ СЭВ 145-75).

Задание 1. Определить основные параметры некоррелированного зубчатого колеса и результаты занести в табл. 7.1 отчета.

- 1.1. Определить число зубьев зубчатого колеса, подлежащее контролю.
- 2.2. Измерить штангенциркулем наружный диаметр зубчатого венца d_{ac} и диаметр впадин d_{fc} .

Примечание: При измерении зубчатого колеса с нечетным количеством зубьев необходимо полученную величину диаметра впадин разделить на поправочный коэффициент $\sin \varphi$, значение которого приведены в табл. 7.

Таблица 7

	$\sin \varphi$	z	$\sin \varphi$	z	$\sin \varphi$	z	$\sin \varphi$
11	0,98980	25	0,99800	39	0,99920	53	0,99956
13	0,99250	27	0,99825	41	0,99926	55	0,99958
15	0,99450	29	0,99850	43	0,99930	57	0,99962
17	0,99570	31	0,99870	45	0,99940	59	0,99966
19	0,99650	33	0,99890	47	0,99946	61	0,99967
21	0,99720	35	0,99904	49	0,99952	63	0,99968
23	0,99780	37	0,99908	51	0,99957	65	0,99969

1.3. Определить модуль зубчатого колеса по формуле, мм

$$m = \frac{d_{ac}}{z + 2} . \quad (11)$$

Полученную величину модуля округлить до стандартного из ряда: 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75; 4,0; 4,25; 4,75; 5,0; 5,25; 6,0; 7,0; 8,0.

1.4. Определить установленную высоту постоянной хорды h_c в следующей последовательности.

1.4.1. Определить номинальный наружный диаметр d_a по зависимости

$$d_a = z \cdot m + 2 \cdot m . \quad (12)$$

1.4.2. Определить действительную погрешность измерительной базы

$$k = \frac{d_a - d_{ac}}{2} . \quad (13)$$

1.4.3. Определить номинальную высоту до постоянной хорды. Для некоррегированного зубчатого колеса с углом зацепления $\alpha = 20\%$ определяют по зависимости

$$\bar{h}_c = 0,7476 \cdot m . \quad (14)$$

1.4.4. Определить установочную высоту постоянной хорды с учетом погрешности базы

$$\bar{h}_{c'} = \bar{h}_c + k . \quad (15)$$

1.5. Определить номинальный размер постоянной хорды. Для зубчатого колеса с углами зацепления $\alpha = 20\%$ размер постоянной хорды определяют по формуле

$$\bar{S}_c = 1,387 \cdot m . \quad (16)$$

1.6. Определить номинальный размер длины общей нормали. Для некоррегированного зубчатого колеса выполненного с исходным контуром по ГОСТ 13755-81, длину общей нормали можно определить по зависимости, мм

$$W = m [1,476(z_w - 0,5) + 0,014z]$$

(17)

где z_w - число зубьев в охвате мерителя, которое можно определить по зависимости

$$z_w = 0,111 \cdot z + 0,5 . \quad (18)$$

Полученную величину Z_w округлить до целого числа по правилам округления.

1.7. Определить величину смещения исходного контура $E_{нч}$ для чего:

1.7.1. Определить номинальный диаметр окружности впадин по зависимости, мм

$$d_f = z \cdot m - 2,5 \cdot m . \quad (19)$$

1.7.2. Определить действительную величину смещения исходного контура по зависимости, мм

$$E_{нч} = \frac{d_{f2} - d_f}{2} . \quad (20)$$

1.8. По заданию преподавателя принять степень точности для заданного зубчатого колеса.

1.9. По ГОСТ 1643-81 (СТ СЭВ 641-77) найти допуски для параметров характеризующих норму кинематической точности (F_q и F_{vw}), для нормы плавности (f_{pt} , f_{pb}), для нормы контакта (F_β).

1.10. Из таблицы 14 ГОСТ 1643-81 выписать для всех видов бокового зазора показатель $E_{нс}$ (наименьшее дополнительное смещение исходного контура).

Для зубчатых колес наружного зацепления показатель $E_{нс}$ (верхнее отклонение) записать в мм со знаком минус.

1.11. Из табл. 15 ГОСТ 1643-81 выписать допуск на дополнительное смещение исходного контура для всех видов бокового зазора. Допуск T_H находить по допуску на радиальное биение зубчатого венца F_q и записать в мм.

1.12. По величине наименьшего дополнительного смещения ($E_{нс}$) и допуску на смещение исходного контура определить наибольшее смещение исходного контура $E_{ни}$ по зависимости в мм.

$$E_{нс} = E_{HS} - T_H , \quad (21)$$

где $E_{нс}$ - верхнее отклонение дополнительного смещения исходного контура с учетом знака;

T_H - допуск на смещение исходного контура.

1.13. Установить вид бокового зазора для заданного зубчатого колеса из условия

$$E_{HS} \geq E_{нч} \geq E_{ни} .$$

Если условие (22) будет обнаружено для нескольких видов бокового зазора, то следует принять тот боковой зазор, у которого среднее отклонение $E_{нт}$ будет ближе к $E_{нч}$.

Задание 2. Определить исполнительные размеры параметров зубчатого колеса, влияющих на норму бокового зазора.

2.1. Выписать допустимые смещения исходного контура ($E_{нс}$, T_H и $E_{ни}$) для выбранного сопряжения, согласно ГОСТ 1643-81.

2.2. Определить допустимые смещения исходного контура с учетом погрешности измерительной базы для чего:

2.2.1. По табл. 8 пособия определить квалитет для наружного диаметра зубчатого колеса, а по ГОСТ 25346-82 (СТ СЭВ 145-75) определить величину допуска T_a для заданного номинального диаметра и квалитета и записать в табл. Отчета в мм.

2.2.2. По табл. 8 пособия определить допуск радиального биения диаметра выступов F_a и торцевого биения F_T и занеси в таблицу отчета, мм.

2.2.3. Определить допустимое наименьшее смещение исходного контура с учетом погрешности базы по зависимости

$$E'_{HS} = |E_{HS}| + 0,35 \cdot F_a \quad . \quad (23)$$

2.2.4. Определить допуск на смещение исходного контура с учетом погрешности базы по зависимости

$$T_{H'} = T_H - 0,5 \cdot T_a - 0,7 \cdot F_a \quad . \quad (24)$$

Таблица 8

Допуски параметров заготовки зубчатых колес

Параметры	Степень точности зубчатого колеса							
	5	6	7	8	9	10	11	12
	Квалитеты по ГОСТ 25346-82							
Отверстие зубчатого колеса T_D	5	6	7	7	8	8	8	8
Опорные шейки вала T_d	5	5	6	6	7	7	8	8
Допуски диаметра наружного цилиндра T_a по квалитету	7	8	8	8	9	9	11	11
Допуски радиального биения зубчатого венца F_a и торцевого биения F_T	0,016d+10		0,025d+15		0,04d+25			

Примечание: Для определения допуска радиального биения наружного диаметра F_a и допуска торцевого биения F_T подставляем размер делительного диаметра d в мм, а результат получается в

микрометрах, например, для зубчатого колеса 7-й степени точности с делительным диаметром $d=100\text{мм}$ допуск $F_a = F_T = 0,025 \cdot 100 + 15 = 17\text{мкм} = 0,017\text{мм}$

2.2.5. Определить наибольшее допустимое смещение исходного контура с учетом погрешности установочной базы по зависимости

$$E'_{Hi} = E'_{HS} - T'_H \quad (25)$$

2.3. Определить предельно допустимые размеры длины общей нормали для принятого вида бокового зазора.

2.3.1. В табл. 16 и 17 (ГОСТ 1643-81) выписать параметры E_{wms1} и E_{wms2} и подсчитать верхнее отклонение длины общей нормали. Для зубчатых колес наружного зацепления верхнее отклонение длины общей нормали E_{wms} записать со знаком минус.

2.3.2. В табл. 18 (ГОСТ 1643-81) выписать допуск на среднюю длину общей нормали. Допуск находят по виду допуска на боковой зазор и допуску реального биения зубчатого венца.

2.3.3. Определить нижнее отклонение на среднюю длину общей нормали E_{wmi} по зависимости:

$$E_{wmi} = E_{wms} - T_{wm} \quad (26)$$

2.3.4. Определить предельные размеры средней длины общей нормали по зависимости, мм

$$W_{\max} = W + E_{wms} \quad (27)$$

$$W_{\min} = W + E_{wmi} \quad (28)$$

где W – номинальная длина общей нормали, полученная по формуле 17 в мм.

E_{wms}, E_{wmi} – предельные отклонения общей длины общей нормали, мм. Для наружного зацепления со знаком минус.

2.4. Определить предельно допустимые размеры постоянной хорды для принятого вида бокового зазора.

2.4.1. В табл. 20 ГОСТ 1643-81 выписать верхние отклонения постоянной хорды E_{cs} , а в табл. 21 – допуск на постоянную хорду T_c

2.4.2. Определить наибольшее уменьшение постоянной хорды по зависимости

$$E_{ci} = E_{cs} - T_c \quad (29)$$

2.4.5. Определить предельно допустимые размеры толщины зуба по постоянной хорде по зависимости

$$\bar{S}_{c\max} = \bar{S}_c + E_{cs} \quad (30)$$

$$\bar{S}_{c\min} = \bar{S}_c + E_{ci} \quad (31)$$

Задание 3. Измерить параметры зубчатого колеса, влияющие на норму бокового зазора и дать заключение.

3.1. Измерить длину общей нормали зубомерным инструментом.

3.1.1. По номинальной длине общей нормали выбрать микрометрический зубомер, настроить его на ноль, по установочной мере, если микрометр с пределом измерения более 25 мм.

3.1.2. Измерить длину общей нормали не менее 10 раз, охватывая при измерении число зубьев равное Z_w .

3.1.3. Подсчитать среднюю длину нормали, для чего сложить все результаты измерений и разделить сумму на количество измерений (W_m).

По средней длине общей нормали дать заключение о годности колеса по норме бокового зазора, для чего необходимо сравнить размер W_m с предельно допустимыми размерами длины нормали, полученными по формулам 27 и 28. Если результат измерений окажется меньше W_{\min} , то в заключении следует записать: «По норме бокового зазора по параметру W_m для сопряжения ... зуб изношен (или занижен для нового колеса) на ... мм». Если обнаружено условие $W_{\min} \leq W_m \leq W_{\max}$, то в заключении следует сделать аналогичную запись, указать «Колеса находится в пределах допуска».

Если окажется, что $W_m > W_{\max}$, то в отчете следует сделать аналогично первому случаю запись и указать «Зуб завышен на ... мм».

3.1.4. Определить колебания длины общей нормали F_{vwr} как разность между наибольшим и наименьшим размерами длины общей нормали, полученных при измерении зубчатого колеса. В отчете выполнить заключение по норме кинематической точности из условия, если $F_{vwr} \geq F_{vw}$, то следует сделать запись: «По норме кинематической точности, по параметру F_{vwr} зубчатое колесо выполнено грубее ... степени», если $F_{vwr} \leq F_{vw}$, то колесо считать соответствующим заданной степени точности.

3.2. Измерить смещение исходного контура тангенциальным зубомером и дать заключение о годности по норме бокового зазора.

3.2.1. Ознакомится с конструкцией тангенциального зубомера, подобрать установочный ролик в соответствии с модулем зубчатого колеса и настроить прибор на ноль. Для настройки прибора на ноль необходимо измерительные наконечники прибора установить так, чтобы губки измерительных наконечников касались установочного ролика своей серединой и в этом положении зафиксировать измерительные наконечники. Установочный ролик уложить на призму, в гнездо прибора установить индикатор часового типа так, чтобы стрелка прибора сделала один оборот, а малая стрелка была бы на единице, в этом положении зафиксировать индикатор и шкалу установить на ноль.

3.2.2. Измерить три зуба под углом 120° , если при измерении большая стрелка прибора перейдет за ноль, а малая стрелка перейдет за единицу, то такие отклонения записывать со знаком минус, например $-0,15$ мм.

3.2.3. Дать заключение о годности зубчатого колеса. Подсчитать средний размер смещения исходного контура и сравнить E_{nt} с предельно

допустимыми смещениями исходного контура с учетом погрешности измерительной базы. Если $E'_{ns} \geq E_{nm} \geq E'_{ni}$, то в отчете записать: «По норме бокового зазора по параметру E_{nc} для сопряжения ... зуб находится в пределах допуска». Если $E_{nm} \leq E_{ns}$, то в отчете делается аналогичная запись и в результате указывается: «Зуб изношен на ... мм». Если $E_{nm} > E_{ns}$, то в отчете следует в заключении записать: «Зуб завышен на ... мм».

3.3. Измерить толщину зуба по постоянной хорде штангензубомером.

Штангензубомером измерить также три зуба через 120° , которые измерялись тангенциальным зубомером.

3.3.1. На высотной линейке штангензубомера установить высоту постоянной хорды с учетом погрешности измерительной базы, т. е. h'_c .

3.3.2. Установить высотную линейку на вершину зуба, измерительные губки довести до соприкосновения с боковыми поверхностями зуба и при помощи винта доводки выбрать зазор.

3.3.3. Определить средний размер толщины зуба по постоянной хорде S_{cm} и сравнить его с предельно допустимыми размерами постоянной хорды. Если $\bar{S}_{cm} < \bar{S}_{c\min}$, то в заключении следует записать: «По норме бокового зазора по параметру \bar{S}_{cm} для сопряжения ... зуб изношен (занижен) на ... мм».

При $\bar{S}_{cm} > \bar{S}_{c\max}$, записать: «Зуб завышен на ... мм».

Если $\bar{S}_{c\max} \geq \bar{S}_{cm} \geq \bar{S}_{c\min}$, то в отчете записать «Зуб находится в пределах допуска».

4. Оформить рабочий чертеж зубчатого колеса. Образец приведен на рис. 11. Рабочий чертеж зубчатого колеса оформляется в соответствии с ГОСТ 2.403-75 (СТ СЭВ 859-68).

Чертеж зубчатого колеса должен содержать изображение зубчатого колеса и таблицу параметров.

На изображении зубчатого колеса нанести размер посадочного отверстия с допуском, согласно табл. 8 настоящего пособия; диаметр выступов с допуском как для основного вала; ширину венца и ступицы с допуском, шероховатость рабочих поверхностей зубьев, наружного диаметра, торцевых поверхностей ступицы и посадочного отверстия. Шероховатость поверхностей зубчатого колеса наносить согласно табл. 9 пособия; допуск торцевого биения ступицы и радиального биения наружного диаметра.

Таблица 9

Шероховатость поверхностей зубчатого колеса

Наименование поверхности	Степень точности колеса					
	5	6	7	8	9	10
	шероховатость R_a , мкм					
Рабочих поверхностей	0,63	0,63	1,25	3,2	6,3	6,3

зубьев						
Посадочных поверхностей отв./вал	$\frac{0,4}{0,2}$	$\frac{0,8}{0,4}$	$\frac{0,8}{0,4}$	$\frac{0,8}{0,4}$	$\frac{1,6}{0,8}$	$\frac{1,6}{0,8}$
Торцевые поверхности ступиц	1,6	1,6	1,6	3,2	3,2	3,2
Диаметр ступиц	3,2	3,2	3,2	6,3	56,3	12,5

Допуск на наружный диаметр колеса назначать в зависимости и от того, что используется для контроля нормы бокового зазора у зубчатого колеса. Если наружный диаметр используется в качестве измерительной базы (контроль смещения исходного контура тангенциальным зубомером, постоянной хорды штангензубомером, окружного шага шагомером и т. д.), то в этом случае допуск на наружный диаметр и радиальное биение зубчатого венца назначать по табл. 8 настоящего пособия. Если наружный диаметр не используется в качестве измерительной базы (контроль длины нормали; контроль смещения исходного контура по роликам или межцентромером), то в этом случае допуск на наружный диаметр назначают не более $0,1t$ для зубчатых колес 5 - 8 степени, или $0,2t$ для зубчатых колес 9 - 12 степеней точности.

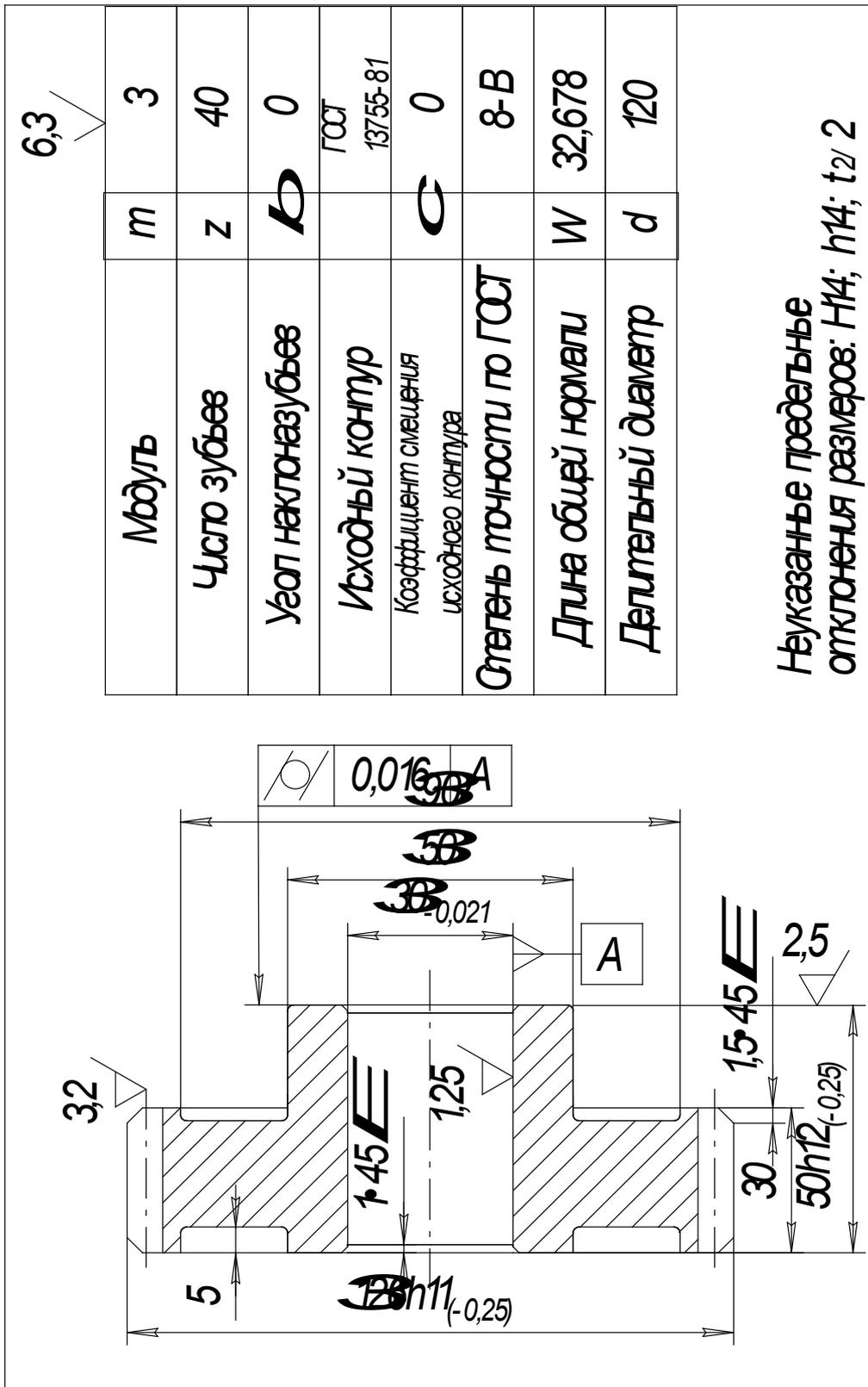


Рисунок 8

Полученную величину допуска T_a округлять до стандартных по ГОСТ 25346-82 (СТ СЭВ 145-75) в меньшую сторону. Отклонение на наружный диаметр назначать как для основного вала: $h7$; $h8$; $h9$; $h10$; $h11$; $h12$; $h13$.

Допуск радиального биения назначать для диаметра, не используемого в качестве измерительной базы, не грубее $0,1m$.

Торцевое биение ступицы принимать по табл. 8. Допуск цилиндричности посадочного отверстия принимать не более $\frac{1}{3}T_D$ (допуска на размер отверстия). Допуск на ширину зубчатого венца для зубчатых колес 5 - 7 степеней принимать по $h11$, а для степеней точности 8 -12 - по $h12$.

Таблица параметров должна располагаться в правом верхнем углу чертежа и состоять из трех частей.

В первой части таблицы поместить основные данные, необходимые для изготовления зубчатого колеса: модуль m ; число зубьев z ; угол наклона зуба β ; для косозубого колеса – направление зуба; исходный контур (по ГОСТ 13755-81), коэффициент смещения исходного контура χ (для некоррегированных зубчатых колес $\chi = 0$); степень точности и вид бокового зазора.

Во второй части таблицы привести параметр, необходимый для контроля нормы бокового зазора, один из следующих: длина общей нормали с предельными отклонениями ($W_{-E_{wmi}}^{-E_{wms}}$); наибольшее (E_{HI}) и наименьшее (E_{HS}) смещение исходного контура; толщина зуба по постоянной хорде ($\bar{S}_{c-E_{ci}}^{-E_{cs}}$) и установочная высота постоянной хорды \bar{h}_c ; размер по ролика с предельными отклонениями ($M_{-E_{mi}}^{-E_{ms}}$).

В третьей части таблицы заносят справочные данные: делительный диаметр (d), шаг винтовой линии (P) и другие параметры, необходимые для контроля зубчатого колеса или настройки станка.

Литература к лаб. работе № 4

Ю.В.Димов *Метрология, стандартизация и сертификация: Учебник для вузов.* 3-е изд.-СПб.: Питер, 2010 -464 с.

Берков В. И. *Технические измерения: Альбом.* М.: Высшая школа, 1977. С. 152 - 159; 168 – 169.

Для защиты лаб. работы № 4 студент должен знать:

1. Как обозначаются степени и боковой зазор зубчатых колес?
2. Уметь определять исполнительные размеры длин общей нормали, постоянной хорды, предельные размеры смещения исходного контура.

3. Знать как назначается допуск на наружный диаметр.
4. Уметь измерять длину общей нормали, постоянную хорду, смещение исходного контура.
5. Учитывать погрешности измерительной базы, если в качестве измерительной базы используется нерабочая поверхность зубчатого колеса.
6. Уметь оформлять рабочий чертеж зубчатого колеса.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....
Лабораторная работа №1.....
Лабораторная работа №2.....
Лабораторная работа №3.....
Лабораторная работа №4.....



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ

СТАНДАРТИЗАЦИЯ МЕТРОЛОГИЯ И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ

Специальность

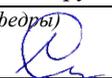
20.02.01

программа подготовки специалистов среднего звена

Автор: Новикова Н.А., стр. преподаватель

Одобрена на заседании кафедры
Эксплуатации горного оборудования

Зав.кафедрой


(подпись)

Симисинов Д.И.

(Фамилия И.О.)

Протокол №1 от 12.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией
Инженерно-экономического факультета

Председатель


(подпись)

.Мочалова Л. А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

Средства измерения и контроля

Классификация средств измерения и контроля

Средства измерения и контроля, применяемые в машиностроении, классифицируются по различным признакам: по типу и виду контролируемых физических величин; назначению — универсальные и специальные; числу проверяемых параметров при одной установке объекта измерения — одномерные и многомерные; степени механизации и автоматизации процесса измерений — ручного действия, механизированные, полуавтоматические, автоматические.

Классификация средств измерения и контроля по типу контролируемых физических величин представлена на рис.1, а по виду контролируемых физических величин — на рис. 2.



Рис. 1 Классификация средств измерения и контроля по типу физических величин



Рис. 2. Классификация средств измерения и контроля по виду измеряемых

Универсальные измерительные инструменты и приборы нашли широкое применение в условиях единичного и мелкосерийного производства, а также для определения численных величин и отклонений, отклонений от правильной геометрической формы и взаимного расположения поверхностей (при отсутствии специальных приспособлений), при наладке станков, при особо ответственных измерениях во всех видах производств, включая массовое и крупносерийное.

Все средства измерения и контроля, применяемые для измерения линейных величин, можно разделить на контрольно-измерительные инструменты и измерительные приборы.

К первой группе относят:

- инструменты для контроля плоскостности и прямолинейности;
- плоскопараллельные концевые меры длины (плитки);
- штриховые инструменты, воспроизводящие любое кратное или дробное значение единицы измерения в пределах шкалы (штанген инструменты, угломеры с нониусом);
- микрометрические инструменты, основанные на действии винтовой пары (микрометры, микрометрические нутромеры и глубиномеры).

К группе измерительных приборов (вторая группа) относят:

- рычажно-механические (индикаторы, индикаторные нутромеры, рычажные скобы, миниметры);

- оптико-механические (оптиметры, инструментальные микроскопы, проекторы, интерферометры);
- электрические (профилометры и др.). Указанные выше измерительные средства являются точным, дорогостоящим инструментом, поэтому при пользовании им и хранении необходимо соблюдать правила, изложенные в соответствующих инструкциях.

Штангенинструменты

Штангенинструменты являются распространенными в машиностроении видами измерительного инструмента. Их применяют для измерения наружных и внутренних диаметров, длин, толщин, глубин и т. д.

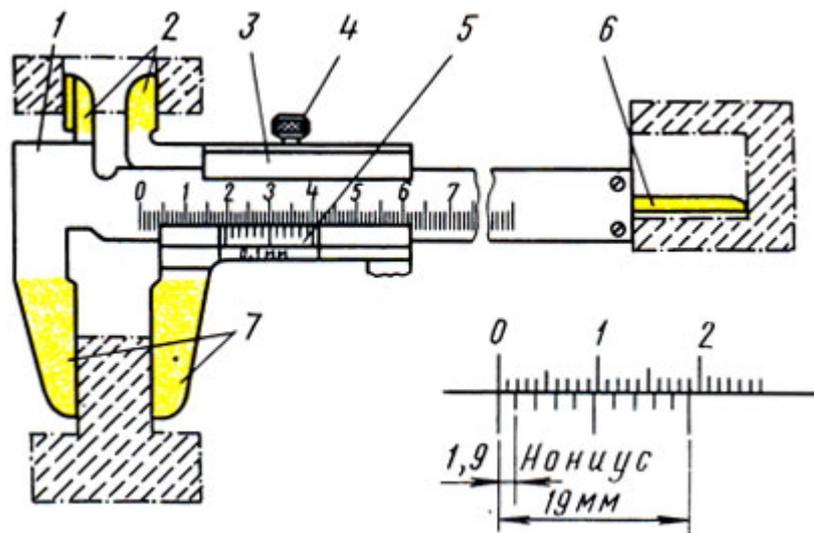


Рис. 3. Штангенциркуль ШЦ-I: 1 - штанга, 2,7 - губки, 3 - подвижная рамка, 4 - зажим, 5 - шкала нониуса, 6 - линейка глубиномера

Штангенциркули применяют трех типов: ШЦ-I, ШЦ-II и ШЦ-III. Штангенциркули изготовляют с пределами измерений 0-125 мм (ШЦ-I); 0-160 (ШЦ-II); 0 - 400 (ШЦ-III) и с величиной отсчета 0,1 мм (ШЦ-I); 0,05 (ШЦ-II и ШЦ-III).

Штангенциркуль ШЦ-I (рис. 3) применяют для измерения наружных, внутренних размеров и глубин с величиной отсчета по нониусу 0,1 мм. Штангенциркуль имеет штангу 1, на которой нанесена шкала с основными миллиметровыми делениями. На одном конце этой штанги имеются измерительные губки 2 и 7, а на другом конце линейка 6 для измерения глубин. По штанге перемещается подвижная рамка 3 с губками.

Рамку в процессе измерения закрепляют на штанге зажимом 4. Нижние губки 7 служат для измерения наружных размеров, а верхние 2 - для внутренних размеров. На скошенной грани рамки 3 нанесена шкала 5 с дробными делениями, называемая нониусом. Нониус предназначен для определения дробной величины цены деления штанги, т. е. для определения доли миллиметра. Шкала нониуса длиной 19 мм разделена на 10 равных частей; следовательно, каждое деление нониуса равно $19 : 10 = 1,9$ мм, т. е. оно короче расстояния между каждыми двумя делениями, нанесенными на шкалу штанги, на 0,1 мм ($2,0 - 1,9 = 0,1$). При сомкнутых губках начальное деление нониуса совпадает с нулевым штрихом шкалы штангенциркуля, а последний - 10-й штрих нониуса - с 19-м штрихом шкалы.

При измерении губки 7 должны прилегать друг к другу без просветов. Перед измерением при сомкнутых губках нулевые штрихи нониуса и штанги должны совпадать. При отсутствии просвета между губками для наружных измерений или при небольшом просвете (до 0,012 мм) должны совпадать нулевые штрихи нониуса и штанги. При измерении деталь берут в левую руку, которая должна находиться за губками и захватывать деталь недалеко от губок (рис. 4, а). Правая рука должна поддерживать штангу, при этом большим пальцем этой руки перемещают рамку до соприкосновения с проверяемой поверхностью, не допуская перекоса губок и добиваясь нормального измерительного усилия.

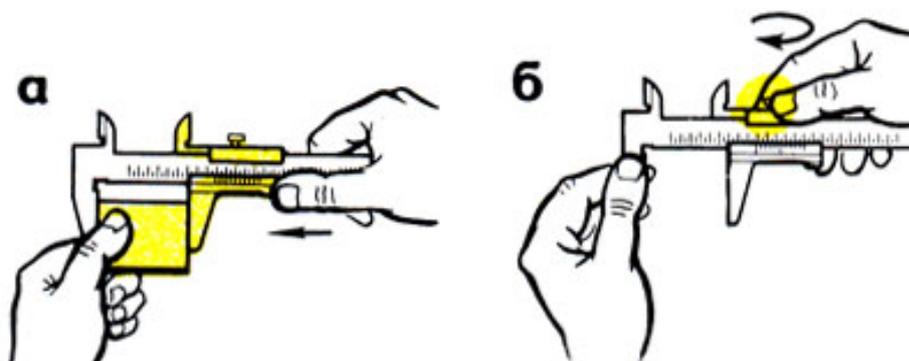


Рис. 4. Приемы измерения: а - установка инструмента на деталь, б - закрепление рамки

Рамку закрепляют зажимом большим и указательным пальцами правой руки, поддерживая штангу остальными пальцами этой руки; левая рука при этом должна поддерживать нижнюю губку штанги

(рис. 4, б). При чтении показаний штангенциркуль держат прямо перед глазами (рис. 5, а). Целое число миллиметров отсчитывают по шкале штанги слева направо нулевым штрихом нониуса. Дробная величина (количество десятых долей миллиметра) определяется умножением величины отсчета (0,1 мм) на порядковый номер штриха нониуса, не считая нулевого, совпадающего со штрихом штанги. Примеры отсчета показаны на рис. 5 б.

Штангенциркуль ШЦ-II (рис. 6, а) с величиной отсчета по нониусу 0,05 мм предназначен для наружных и внутренних измерений и разметки. Это инструмент высокой точности. Верхние губки штангенциркуля заострены и используются для разметочных работ.

Для точной установки подвижной рамки относительно штанги штангенциркуль снабжен микрометрической подачей (винт и гайка).

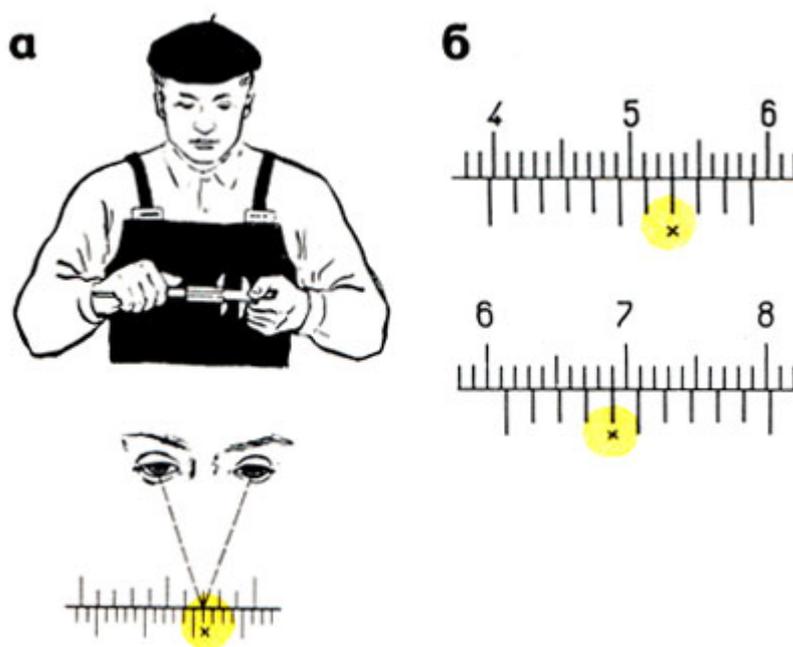


Рис. 5. Чтение показаний штангенциркуля: а - положение глаз, б - примеры отсчета размера: $39 + 0,1 \times 7 = 39,7$; $61 + 0,1 \times 4 = 61,4$

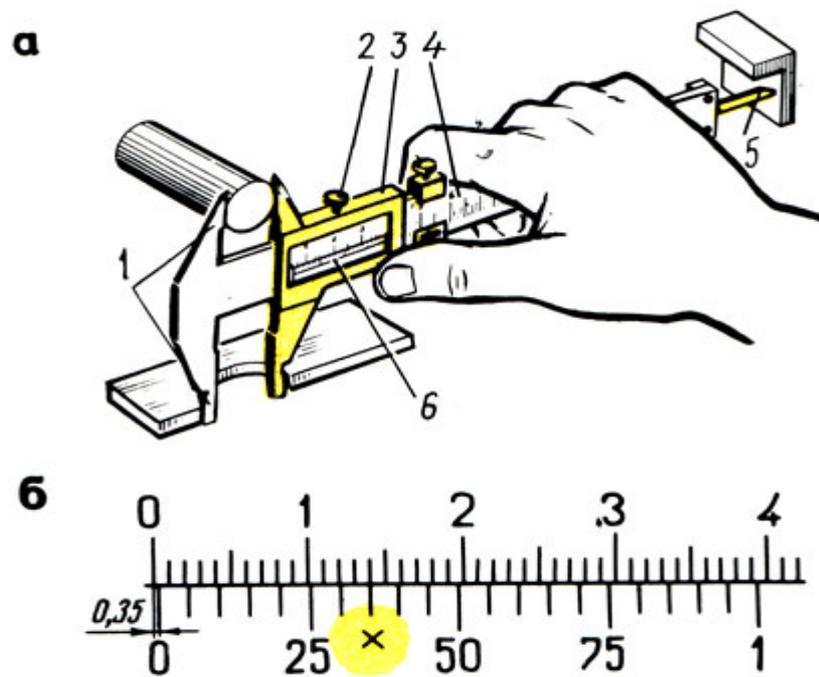


Рис. 6. Штангенциркуль ШЦ-11: а - устройство, б - пример отсчета, 1 - губки, 2 - зажимы, 3 - рамка, 4 - штанга ($0,05 \times 7 = 0,35$); 5 - глубиномер, 6 - шкала нониуса

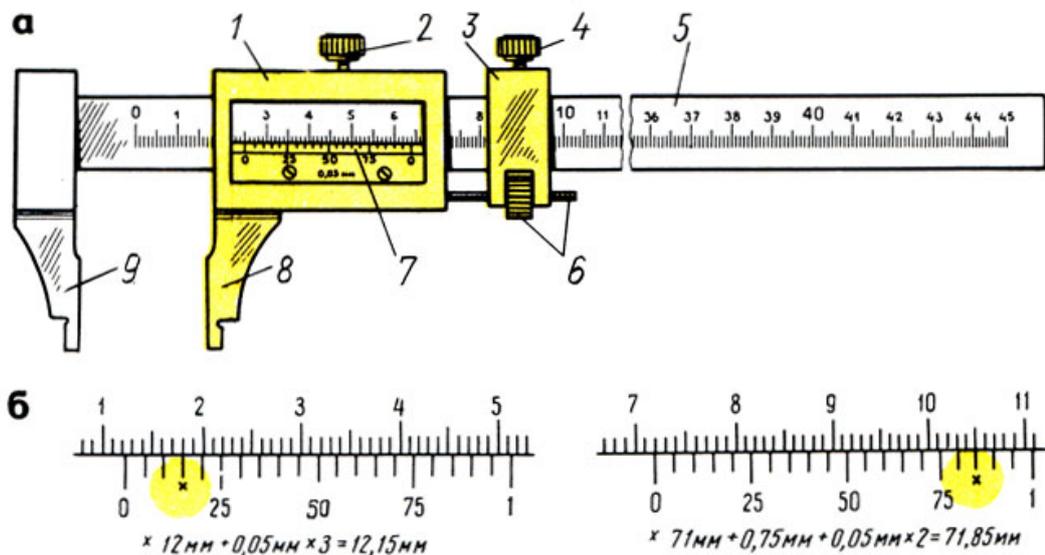


Рис. 7. Штангенциркуль ШЦ-III: а - устройство, б - примеры отсчета; 1 - подвижная рамка, 2 - зажим рамки, 3 - рамка микрометрической подачи, 4 - зажим рамки микрометрической подачи, 5 - штанга с делениями, 6 - микрометрическая подача, 7 - нониус, 8 - подвижная губка, 9 - неподвижная губка

Деления на штанге 4 нанесены через один миллиметр. Шкала нониуса 6 длиной 39 мм разделена на 20 равных частей. Следовательно, каждое деление нониуса равно 1,95 мм ($39 : 20 =$

1,95), т. е. короче расстояния между каждыми двумя делениями, нанесенными на шкале штанги, на 0,05 мм ($2 - 1,95 = 0,05$).

Перед измерением необходимо убедиться в совпадении нулевого штриха нониуса с нулевым штрихом штанги.

Для грубых измерений рамку 3 перемещают по штанге до плотного прилегания губок 7 к поверхности измеряемой детали и после закрепления зажимом 2 производят отсчёт. Для точной установки штангенциркуля и точных измерений пользуются микрометрической подачей.

На рис. 6, б показан пример определения доли миллиметра нониуса штангенциркуля с величиной отсчета 0,05 мм. Дробная величина 0,35 мм получена в результате умножения величины отсчета (0,05 мм) на порядковый номер штриха нониуса, т. е. седьмого (крестиком указан 7-й штрих нониуса), совпадающего со штрихом штанги, не считая нулевого деления: $0,05 \text{ мм} \times 7 = 0,35 \text{ мм}$. Для ускорения отсчета используют цифры нониуса 25, 50 и т.

д., обозначающие сотые доли миллиметра.

Штангенциркуль ШЦ-Ш (рис. 7, а) с величиной отсчета по нониусу 0,05 мм предназначен для наружных и внутренних измерений. Этот штангенциркуль применяется реже.

Штангенциркуль ШЦ-Ш состоит из подвижной рамки 7, зажима 2 этой рамки, рамки микрометрической подачи 3, зажима рамки микрометрической подачи 4, штанги 5 с миллиметровыми делениями, гайки и винта микрометрической подачи 6, нониуса 7, подвижной измерительной губки 9 и неподвижной измерительной губки 9. Измерение и порядок отсчета выполняют так же, как и по штангенциркулю ШЦ-II (рис. 7, б).

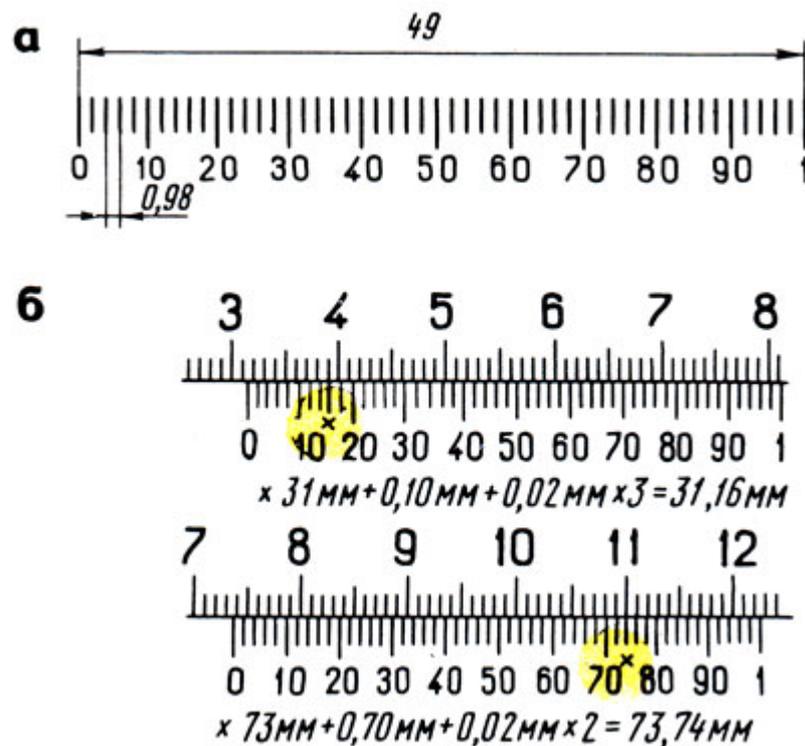


Рис. 8. Нониус штангенциркуля с величиной отсчета 0,02 мм (а), примеры отсчета (б)

Штангенциркули с величиной отсчета по нониусу 0,02 мм промышленностью не выпускаются, но на производстве еще их используют.

Нониус в этом штангенциркуле имеет длину 49 мм (рис. 8, а), разделен на 50 частей. Одно деление нониуса составляет: $49 : 50 = 0,98$ мм, что на 0,02 мм меньше миллиметра. Устройство нониуса этого штангенциркуля показано на рис. 10, а, а примеры отсчета - на рис. 8, б. При измерении штангенциркулями внутренних размеров к показаниям штангенциркуля добавляется толщина губок, указанная на них.

Штангенглубиномер служит для измерения высот, глубины глухих отверстий, канавок, пазов, выступов. Штангенглубиномеры изготовляют с пределами измерений 0 - 250 (величина отсчета по нониусу 0,05 мм) и 0 - 500 мм (величина отсчета по нониусу 0,1 мм).

Штангенглубиномер (рис. 9, а) состоит из основания 9 с рамкой 8 и нониусом 1, зажима рамки 2, штанги 5 с миллиметровыми делениями, микрометрической подачи (винт 6 и гайка 7) и зажима 3. Измерительными поверхностями штангенглубиномера служит плоское основание 9 и торец 10 штанги.

Перед измерением штангенглубиномером проверяют нулевое положение инструмента. При соприкосновении измерительных поверхностей основания и штанги с плитой (рис. 9, в) или лекальной линейкой (рис. 9, б) нулевые штрихи нониуса и штанги должны совпадать.

При измерении основание 9 (рис.9, а) ставят на измеряемую поверхность (рис. 9,г) детали, от которой начинается измерение, и прижимают основание левой рукой к измеряемой поверхности, а правой рукой штангу 5 передвигают от упора в другую поверхность, до которой измеряют расстояние. В этом положении рамку 4 микрометрической подачи стопорят зажимом 3. Затем вращают гайку 7, после чего рамку 8 стопорят зажимом 2.

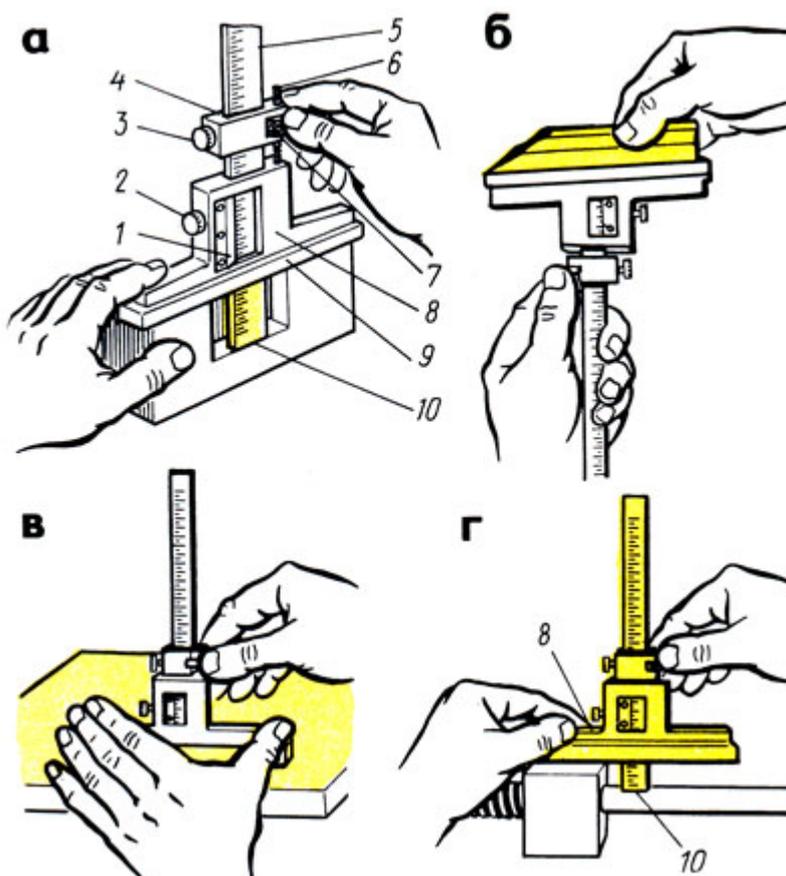


Рис. 9. Штангенглубиномер: а - устройство, б - проверка нулевого положения лекальной линейкой, в - проверка нулевого положения на плите, г - прием измерения; 1 - нониус, 2, 3 - зажимы, 4 - рамка микрометрической подачи, 5 - штанга, 6 - винт микроподачи, 7 - гайка, 8 - рамка, 9 - основание, 10 - торец штанги

Результат измерения отсчитывается так же, как и по штангенциркулю, - по основной шкале (целые миллиметры) и по нониусу 7 (дробные доли миллиметра).

В некоторых случаях для измерения труднодоступных мест применяют штанги с изогнутым концом.

Штангенрейсмасы предназначены для измерения высот от плоских поверхностей и точной разметки.

Штангенрейсмас (рис. 10, а, б) состоит из основания 9 в котором жестко закреплена штанга 8 со шкалой; рамки 7 с нониусом 5 и стопорным винтом 6; устройства для микрометрической подачи 4, включающего движок, винт, гайку и стопорный винт; сменных ножек 7 для разметки с острием и для измерения высоты, с двумя измерительными поверхностями (нижней плоской и верхней в виде острых ребер шириной не более 0,2 мм); стопорного винта 2 для закрепления ножки 1 и державки 3 на выступе рамки 7 для игл различной длины.

Для проверки нулевого отсчета перед использованием штангенрейсмас устанавливают на поверочную плиту и рамку опускают вниз до соприкосновения измерительной поверхности ножки с плитой (рис. 11, а), при этом нулевой штрих шкалы нониуса должен совпадать с нулевым штрихом шкалы. Если штангенрейсмас имеет нижние пределы измерения выше 40 мм, то проверка производится установкой под ножку плоскопараллельных плиток (рис. 11, б). При отсутствии зазора между ножкой и плитой (или концевой мерой, равной нижнему пределу) нулевые штрихи нониуса и штанги должны совпасть.

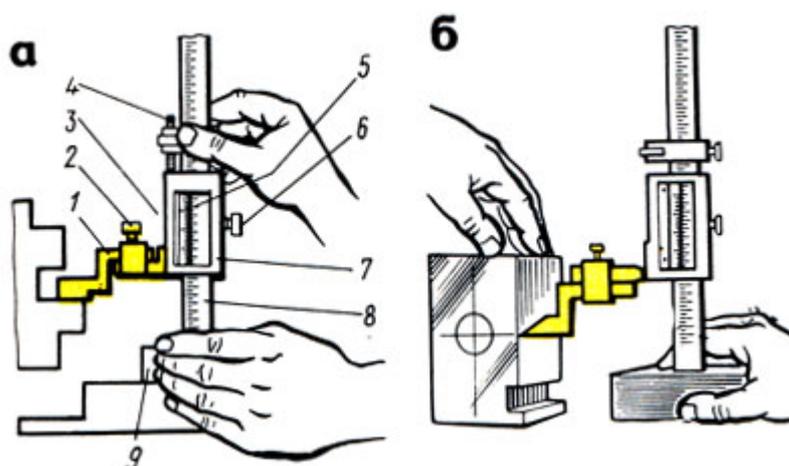


Рис. 10. Штангенрейсмас: а - прием измерения, б - прием разметки; 1 - сменные ножки для измерения, 2, 6 - стопорные винты, 3 - державка, 4 - микроподача, 5 - нониус, 7 - рамка, 8 - штанга, 9 - основание

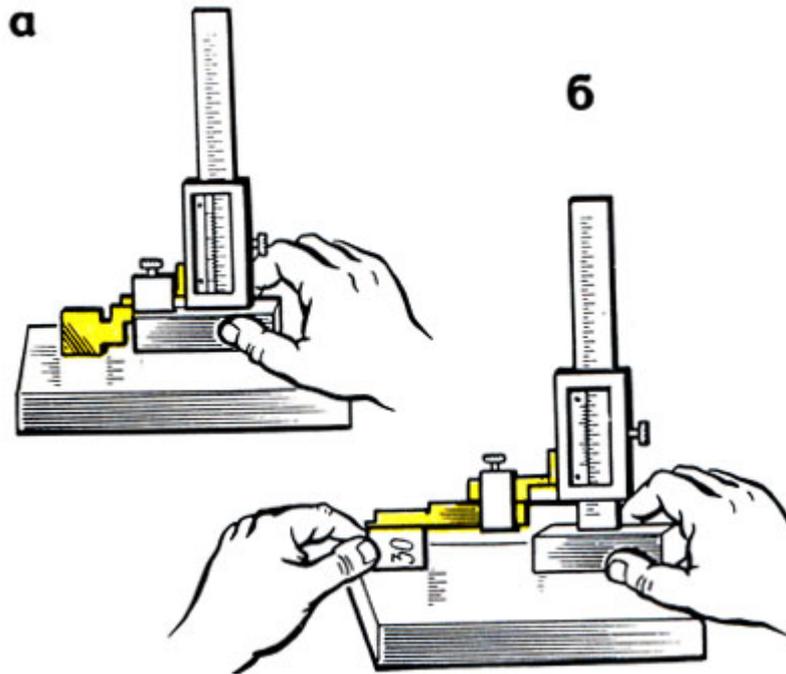


Рис. 11. Проверка нулевого положения штангенрейсмаса: а - на плите, б - при помощи плоскопараллельных концевых мер длины (плиток)

При измерении (см. рис. 10, а) левой рукой прижимают основание к плите и подводят ножку к проверяемой поверхности, затем правой рукой при помощи микрометрической подачи 4 доводят измерительную ножку до соприкосновения нижней части ножки с проверяемой поверхностью. При разметке (см. рис. 10, б) правой рукой устанавливают требуемый размер (высоту), слегка прижимают левой рукой основание к плите, перемещая штангенрейсмас относительно размечаемой детали. Острием ножки наносят риски.

Показания штангенрейсмаса читают так же, как и штангенциркуля. При измерении высоты верхней измерительной плоскостью необходимо к полученному размеру прибавить высоту ножек.

Микрометрические инструменты

Микрометр - прибор для измерения линейных размеров контактным способом. Изготавливают следующие типы микрометров:

МК - микрометры гладкие для измерения наружных размеров;

МЛ - микрометры листовые с циферблатом для измерения толщины листов и лент;

МТ - микрометры трубные для измерения толщины стенок труб;

МЗ - микрометры зубомерные для измерения зубчатых колес.

Микрометры типа МК выпускают с пределами: 0-5; 0-10; 0-15; 0-25; 25-50 50-75; 75-100; 100-125; 125-150; 150-175; 175-200; 200-225; 225-250 250-275; 275-300; 300-400; 400-500 500 - 600 мм.

Микрометры с верхним пределом измерений 50 мм и более снабжают установочными мерами (цилиндрические стержни, имеющие точную форму).

Микрометр (рис. 12, а) имеет скобу 1 с пяткой 2 на одном конце, втулку-стебель 5 на другом, внутрь которой ввернут микрометрический винт 3. Торцы пятки и микрометрического винта являются измерительными поверхностями. На наружной поверхности стебля проведена продольная линия, ниже которой нанесены миллиметровые деления, а выше ее - полумиллиметровые деления. Винт 3 жестко связан с барабаном 6, на конической части барабана нанесена шкала (нониус) с 50 делениями.

На головке микрометрического винта имеется устройство (трещотка) 7, обеспечивающее постоянное измерительное усилие. Трещотка соединена с винтом так, что при увеличении измерительного усилия свыше 900 гс она не вращает винт, а проворачивается. Для фиксирования полученного размера детали служит стопор 4. Шаг микрометрического винта 3 равен 0,5 мм (рис. 12, б). Так как на скосе барабан 6 по окружности разделен на 50 равных частей (рис. 12, в), то при повороте на одно деление барабана микрометрический винт 3, соединенный с барабаном 6, перемещается вдоль оси на $1/50$ шага, т. е. $0,5 \text{ мм} : 50 = 0,01 \text{ мм}$.

Перед измерением проверяют нулевое положение микрометра. При проверке микрометра с пределами измерения 0 - 25 мм протирают замшей измерительные плоскости пятки и микромет-

рического винта, затем медленно сводят их до соприкосновения. Для этого медленно вращают трещотку 7, пока она не начнет проворачиваться, издавая характерный треск. Медленное вращение трещотки необходимо потому, что скорость вращения винта влияет на величину измерительного усилия.

При проверке микрометров с пределами измерения 25 - 50, 50 - 75 мм и т. д. между измерительными плоскостями микрометрического винта и пятки помещают либо установочную меру 8, либо мерительную плитку, соответствующую нижнему пределу измерения, т. е. 25, 50, 75 и т. д. Измерительные плоскости сближаются так же, как и у микрометров с пределом измерения 0 - 25 мм.

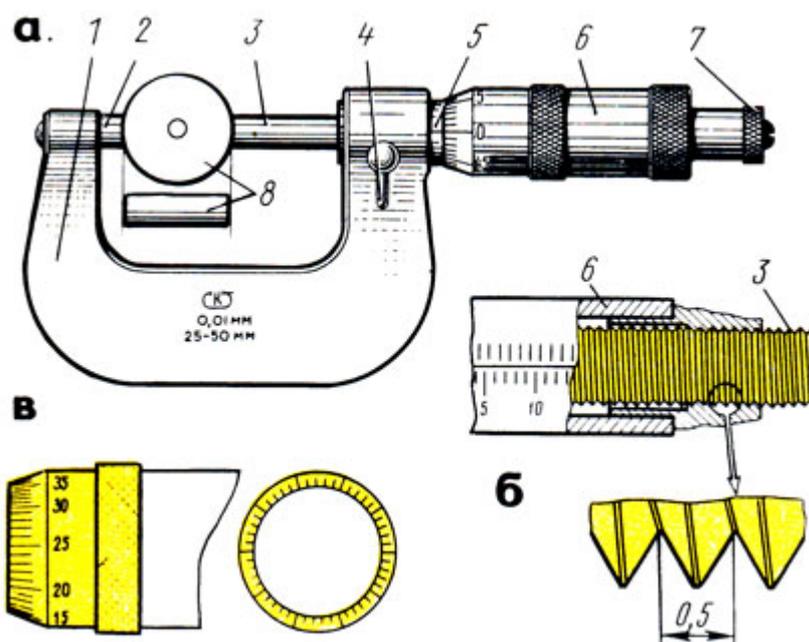


Рис. 12. Микрометр: а - устройство, б - микрометрический винт, в - барабан; 1 - скоба, 2 - пятка, 3 - винт, 4 - стопор, 5 - стемель, 6 - барабан, 7 - трещотка, 8 - установочные меры

Если при проверке окажется, что нулевое деление барабана 6 не совпадет с продольным штрихом на стемеле 5, еще раз выполняют установку на нуль в таком порядке: закрепляют микровинт стопором; разъединяют барабан с микровинтом; устанавливают барабан и закрепляют его; проверяют нулевое положение.

Перекося измерительных поверхностей микрометрического винта при зажатии стопором не должен превышать у микрометров с

пределами измерения до 100 мм - 1 мкм, а для микрометров с пределами измерения более 100 мм - 2 мкм.

Перед измерением проверяемую деталь закрепляют в тисках или в приспособлении, протирают измерительные поверхности и устанавливают микрометр на размер несколько больше проверяемого, затем микрометр (рис. 13, а, в) берут левой рукой за скобу 1, а измеряемую деталь 3 помещают между пяткой 2 и торцом микрометрического винта 4. Плавно вращая трещотку, прижимают торцом микрометрического винта 4 деталь 3 к пятке 2 до тех пор, пока трещотка 5 не начнет провертываться и пощелкивать. Установка микрометра на нуль показана на рис. 15, б.

При измерении диаметра цилиндрической детали линия измерения должна быть перпендикулярна образующей и проходить через центр (рис. 13, в).

При чтении показаний микрометра целые миллиметры отсчитывают по краю скоса барабана по нижней шкале, полу миллиметры - по числу делений верхней шкалы стебля. Сотые доли миллиметра определяют на конической части барабана по порядковому номеру (не считая нулевого) штриха барабана, совпадающего с продольным штрихом стебля.

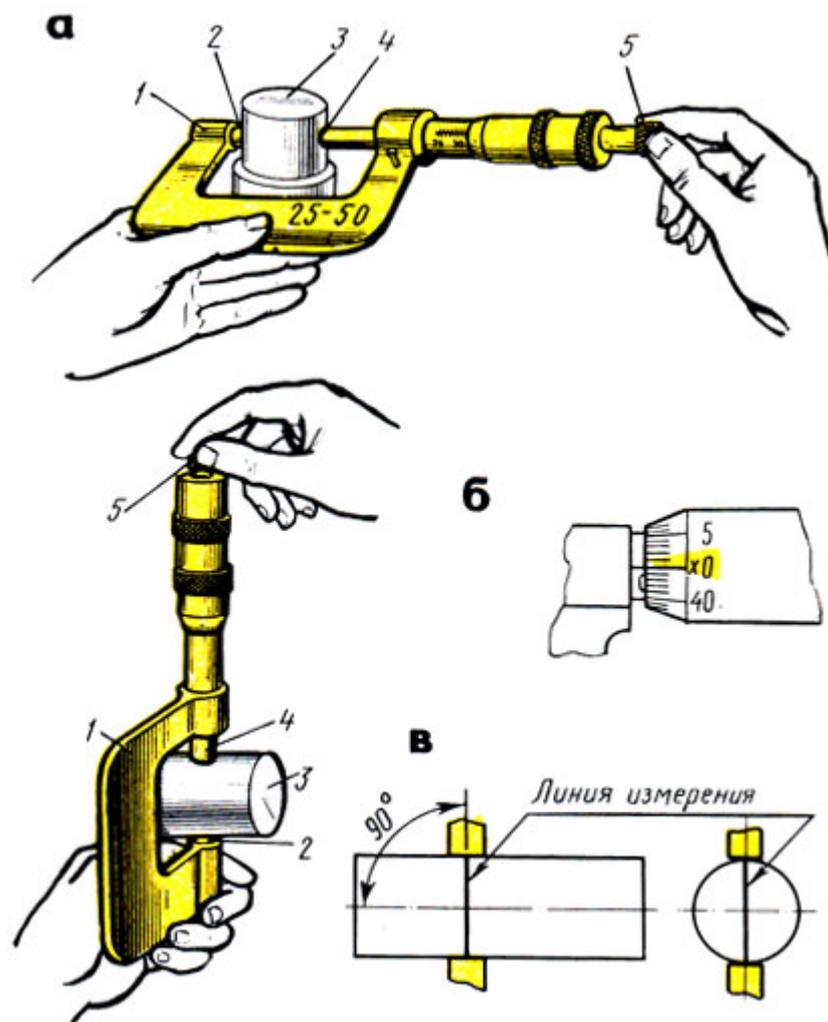


Рис. 13. Приемы использования микрометра: а - измерение деталей в вертикальном и горизонтальном положениях, б - установка микрометра на нуль, в - установка микрометра на деталь

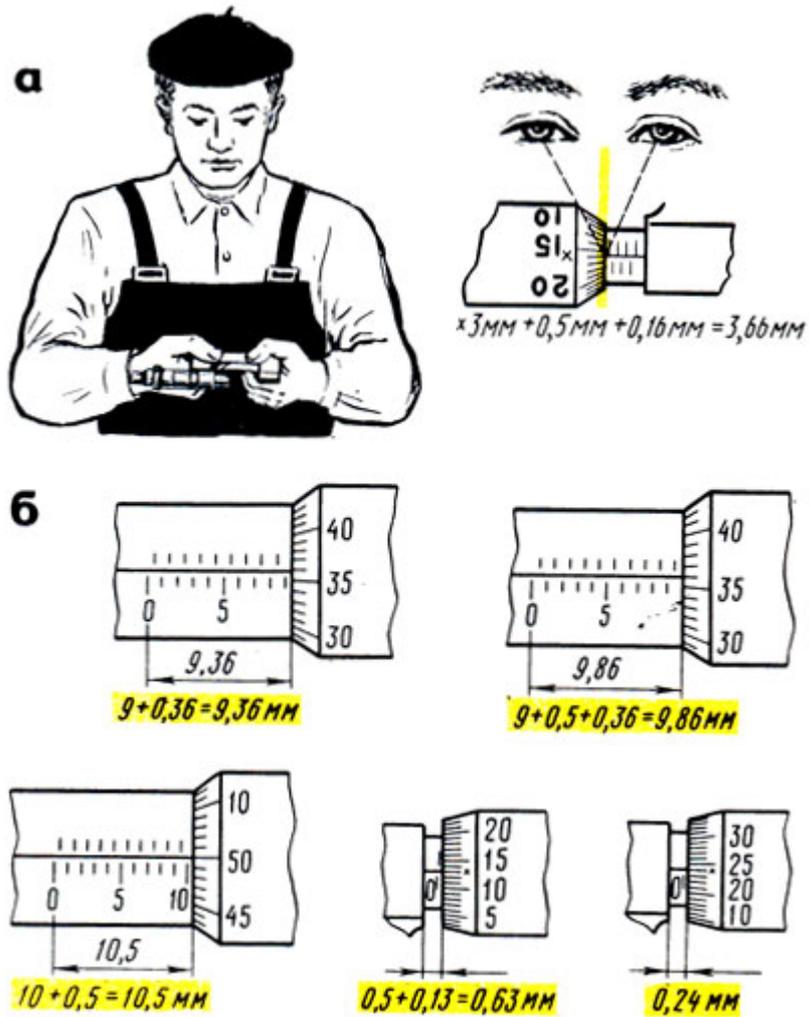


Рис. 14. Чтение показаний микрометра: а - положение глаз, б - примеры отсчета

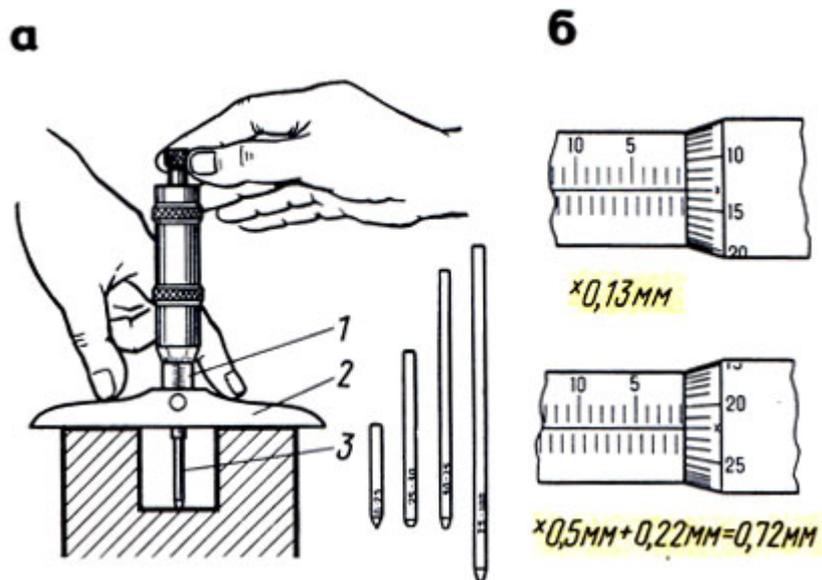


Рис. 15. Микрометрический глубиномер: а - устройство, б - примеры отсчета; 1 - стержень, 2 - основание, 3 - сменные стержни

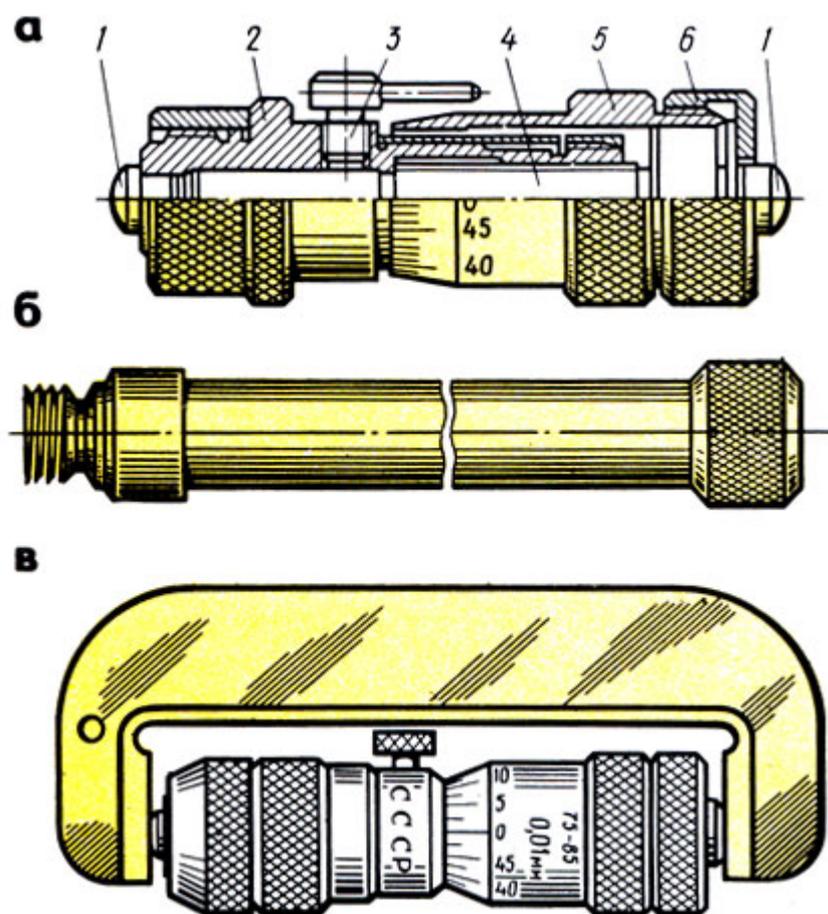


Рис. 16. Микрометрический нутромер (штихмасс): а - устройство, б - удлинительный стержень, в - проверка нулевого положения; 1 - измерительные поверхности, 2 - стебель, 3 - стопор, 4 - микрометрический винт, 5 - барабан, 6 - гайка

При чтении показаний микрометр держат прямо перед глазами (рис. 14, а). Примеры отсчета показаны на рис. 14, б.

Микрометрический глубиномер с точностью измерения 0,01 мм (рис. 15, а) применяют для измерения глубины пазов, отверстий и высоты уступов до 100 мм. Глубиномеры изготавливают со сменными измерительными стержнями для измерений в пределах 0 - 25; 25 - 50; 50 - 75 и 75 - 100 мм. Изменение пределов измерения достигается присоединением сменных стержней. Шаг резьбы микрометрического винта 1 (стебель) - 0,5 мм. Изменение пределов измерений достигается присоединением сменных измерительных стержней 3.

Перед измерением проверяют нулевое положение глубиномера. При измерении левой рукой прижимают основание 2 глубиномера к верхней поверхности детали, а правой при помощи трещотки в конце хода доводят измерительный стержень до соприкосновения с другой

поверхностью детали. Затем стопорят микрометрический винт и читают размер.

При чтении показаний надо иметь в виду, что при ввинчивании микрометрического винта глубиномера показания не уменьшаются, как у микрометра, а увеличиваются. Поэтому цифры на шкале стебля и барабана указаны в обратном порядке: на стебле цифры увеличиваются справа налево, а на барабане - по часовой стрелке (рис. 15, б).

Микрометрический нутромер (штихмасс) с ценой деления 0,01 мм (рис. 16, а) предназначен для измерения внутренних размеров от 50 до 10 000 мм. Микрометрические нутромеры изготавливают с пределами измерений: 50-75; 75-175; 75-600; 150 - 1250; 800-2500; 1250-4000; 2500-6000; 4000-10 000 мм. Нутромеры с пределами измерений 1250 - 4000 мм и более поставляют с двумя головками: микрометрической и микрометрической с индикатором.

Шаг резьбы микрометрической винтовой пары нутромера равен 0,5 мм. Микрометрический нутромер имеет стебель 2 (рис. 16, а), в отверстие которого вставлен микрометрический винт 4. Концы стебля и микрометрический винт имеют сферические измерительные поверхности 1.

На винт насажен барабан 5 с установочной гайкой 6. В установленном положении микровинт закрепляют стопором 3.

Для измерения отверстий размером более 63 мм используют удлинительные стержни (рис. 16, б) с размерами: 25; 50; 100; 150; 200 и 600 мм. Без удлинителей можно измерять размеры от 50 до 63 мм. Перед навинчиванием удлинителя со стебля свинчивают гайку 6, после присоединения удлинителя ее навинчивают на резьбовой конец последнего стержня.

Перед измерением микрометрическую головку устанавливают по установочной мере (скобе) на исходный размер, проверяют нулевое положение, затем выбирают наименьшее количество соответствующих удлинителей.

Измерение нутромером отверстий производят по двум взаимно перпендикулярным диаметрам.левой рукой прижимают измерительный наконечник к одной поверхности, а правой рукой вращают барабан до легкого соприкосновения с другой

поверхностью (рис. 17,а,б). Отыскав наибольший размер, стопорят микровинт и читают размер.

Правильное положение микрометрического нутромера находят покачиванием головки нутромера при легком контактировании измерительных поверхностей с деталью.

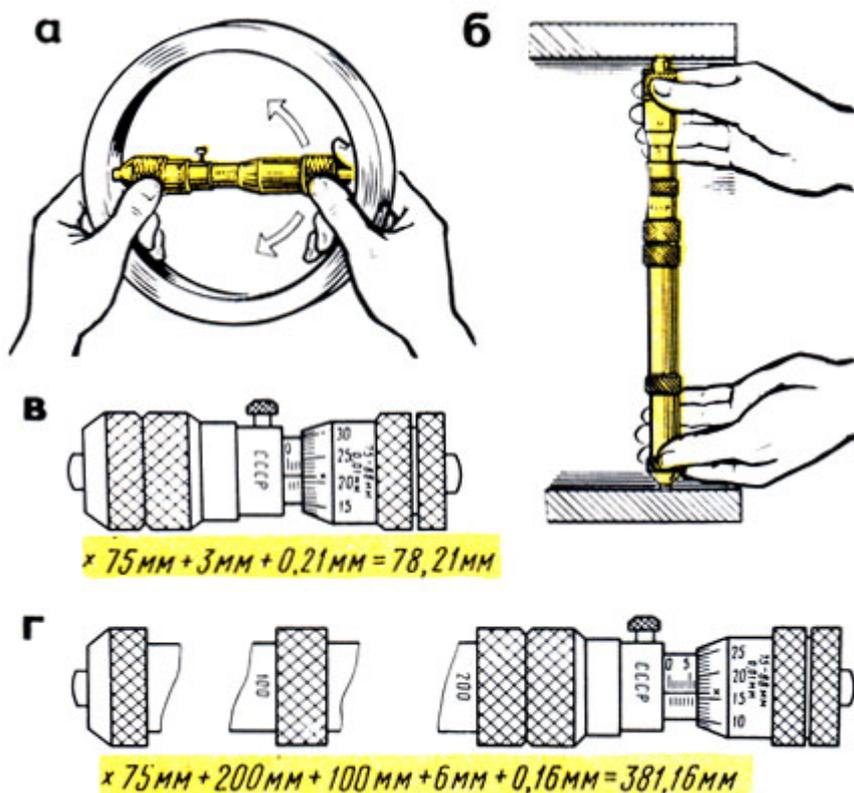


Рис. 17. Приемы измерения: а - цилиндрических отверстий, без применения и с применением удлинителей, б - параллельности деталей, в, г - примеры отсчета

Для отсчета показаний на стебле нутромера имеется шкала длиной 13 мм с полу миллиметровыми и миллиметровыми делениями. Вторая шкала нанесена на конической части барабана, она имеет 50 делений по окружности. По этой шкале и отсчитывают сотые доли миллиметра.

Показания микрометрического нутромера читают так: к предельному размеру микрометрической головки (75 мм) прибавляют показания на стебле (в данном случае 3 мм), а затем показания на скосе барабана (0,21 мм). Следовательно, показание будет $75\text{ мм} + 3\text{ мм} + 0,21\text{ мм} = 78,21\text{ мм}$ (рис. 17, в).

При чтении показаний с удлинителями к показанию микрометрической головки прибавляют длину удлинителей,

например: к микрометрической головке присоединены удлинители 200 и 100 мм. Показание (рис. 17,г) будет:

$$75 \text{ мм} + 200 \text{ мм} + 100 \text{ мм} + 6 \text{ мм} + 0,16 \text{ мм} = 381,16 \text{ мм.}$$

Рычажно-механические приборы

Принцип действия рычажно-механических приборов (инструментов) основан на использовании специального передаточного механизма, который преобразует незначительные перемещения измерительного стержня в увеличенные и удобные для отсчета перемещения стрелки по шкале.

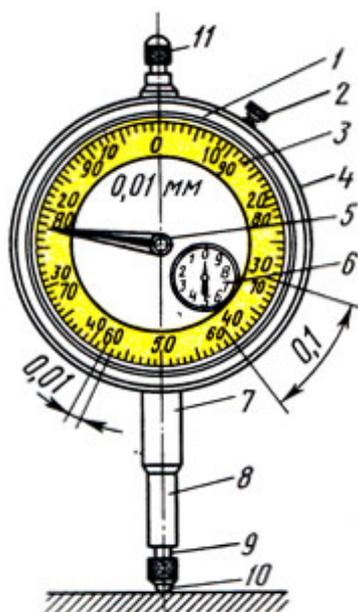


Рис. 18. Индикатор часового типа: 1 - корпус, 2 - стопор, 3 - циферблат, 4 - ободок, 5 - стрелка, 6 - указатель, 7 - гильза, 8 - измерительный стержень, 9 - наконечник, 10 - рабочий конец, 11 - головка

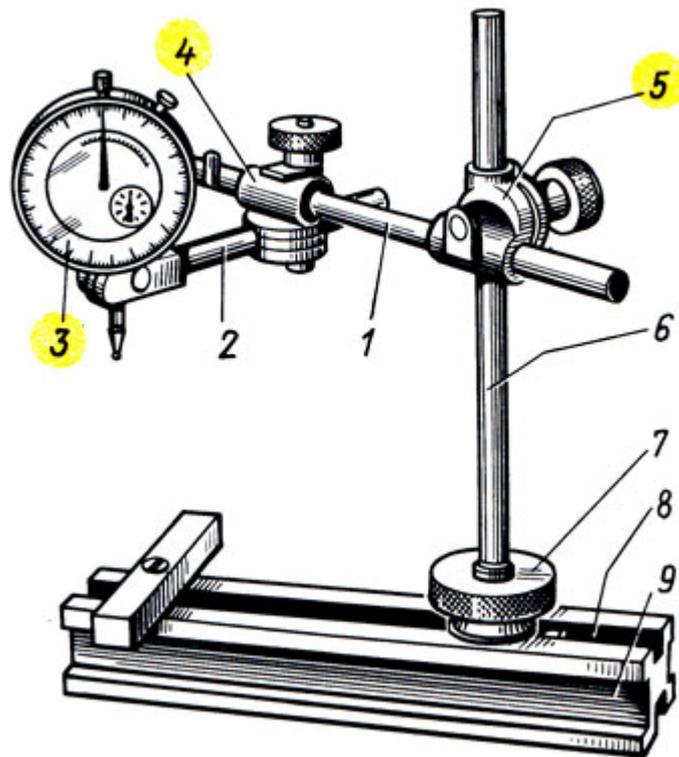


Рис. 19. Универсальная индикаторная стойка: 1,2 - стержни, 3 - индикатор, 4,5 - муфты, 6 - вертикальный стержень, 7 - гайка, 8 - паз, 9 - призма

Индикаторы предназначены для относительного, или сравнительного, измерения и проверки отклонений от формы, размеров, а также взаимного расположения поверхностей детали. Этими инструментами проверяют горизонтальность и вертикальность положения поверхностей отдельных деталей (столов, станков и т. п.), а также овальность, конусность валов, цилиндров и др. Кроме того, индикаторами проверяют биение зубчатых колес, шкивов, шпинделей и других вращающихся деталей (рис. 18).

Индикаторы бывают часового и рычажного типов; шире применяют индикаторы часового типа, которые в сочетании с нутромерами, глубиномерами и другими инструментами используются для измерения внутренних и наружных размеров, параллельности, плоскостности и т. д.

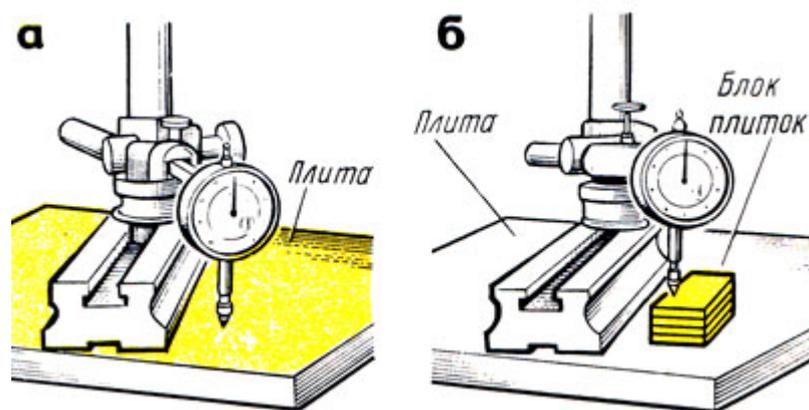


Рис. 20. Установка индикатора в начальное положение: а - соприкосновением с поверхностью стола (плиты), б - с поверхностью установочной меры

Конструкцию индикатора часового типа с зубчатой передачей с ценой деления 0,01 мм изготавливают двух типов: ИЧ - с перемещением измерительного стержня параллельно шкале; ИТ - торцовые с перемещением измерительного стержня перпендикулярно шкале.

Индикаторы типа ИЧ изготавливают следующих типоразмеров: с пределами измерений 0 - 2, 0 - 5 и 0 - 10 мм.

Индикаторы типа ИТ изготавливают с пределами измерений 0 - 2 мм.

Широко применяемый индикатор ИЧ (часового) типа (рис. 18) имеет металлический корпус 1 в форме часов, в котором заключен механизм прибора. Через корпус индикатора проходит измерительный стержень В с выступающим наружу наконечником 9, всегда находящимся под воздействием пружины. Если нажать на стержень снизу вверх, он переместится в осевом направлении и при этом повернет стрелку 5, которая передвинется по циферблату, имеющему шкалу в 100 делений, каждое из которых соответствует перемещению стержня на 1/100 мм. При перемещении стержня на 1 мм стрелка 5 сделает по циферблату полный оборот. Для отсчета целых оборотов служит стрелка указателя 6.

При измерениях индикатор должен быть закреплен жестко относительно исходной измеряемой поверхности.

На рис. 19 изображена универсальная стойка для крепления индикатора. Индикатор 3 при помощи стержней 1 и 2, муфт 4 и 5 закрепляется на вертикальном стержне 6, укрепленном в пазу 8

призмы 9 гайкой 7 с накаткой. При помощи муфт индикатор может быть установлен в любом положении и под разными углами.

При абсолютном (рис. 20, а) или относительном (рис. 20, б) измерении показание индикатора приводят в некоторое начальное положение. При измерении относительным методом закрепленный на стойке индикатор настраивают по блоку плоскопараллельных концевых мер. Для этого измерительный наконечник 9 (см. рис.18) со съемным шариком 10 (он имеет форму проверяемой поверхности) приводят в соприкосновение с поверхностью стола - плиты (см. рис. 20, а) или установочной меры (см. рис. 20, б). Индикатор подводят так, чтобы стрелка его сделала один-два оборота. Таким образом, стержню индикатора дается натяг, чтобы в процессе измерения индикатор мог показать как отрицательные, так и положительные отклонения от начального положения установочной меры. Стрелка при этом устанавливается против какого-либо деления шкалы. Дальнейшие отсчеты ведут от этого показания стрелки, как от начального. Для облегчения отсчетов индикатор устанавливают на нуль поворотом циферблата 3 (см. рис. 18) за рифленый ободок 4 или поворотом головки 11 (при неподвижном циферблате). Установку ободка относительно стрелки фиксируют стопором 2.

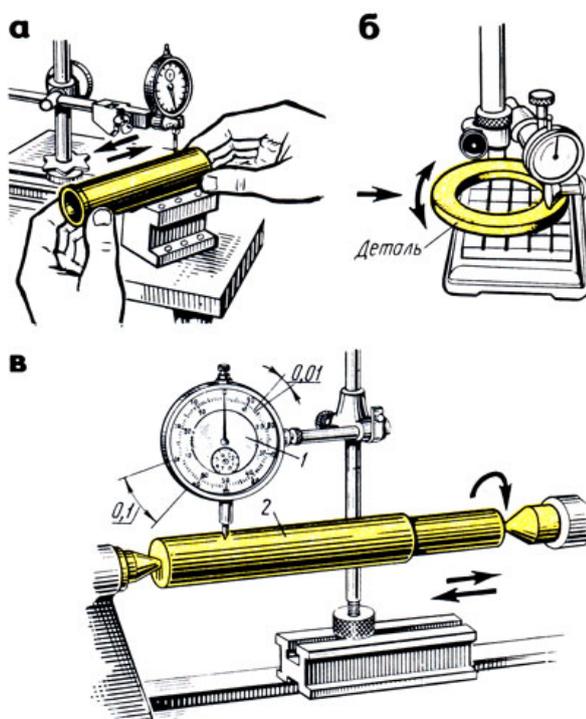


Рис. 21. Приемы проверки индикатором: а, б - перемещением деталей, в - в центрах; 1 - индикатор, 2 - деталь

Для измерения отклонения от заданного размера к детали подводят наконечник индикатора до соприкосновения с измеряемой поверхностью и замечают начальное показание стрелки 5 и указателя 6 на циферблате. Затем перемещают индикатор относительно измеряемой поверхности или измеряемую поверхность относительно индикатора (рис. 21,а,б).

Отклонение стрелки 5 (см. рис. 18) от начального положения покажет величину отклонения в сотых долях миллиметра, а отклонение стрелки указателя 6 - в целых миллиметрах. Для более точной проверки деталь 2 устанавливают в центрах (рис. 21,в) или других приспособлениях.

Индикаторные нутромеры предназначены для внутренних измерений деталей.

Индикаторный нутромер (рис. 22,а) имеет корпус 4, в который вставлена направляющая втулка 2. С одной стороны втулки помещен неподвижный измерительный стержень 7, а с другой - подвижный измерительный стержень 3.

В процессе измерения стержень 3 перемещается и его движение через толкатель 5 передается установленному в трубку 7 вертикальному штоку 6, к которому прижимается наконечник 8 индикатора 9. Прибор снабжается комплектом сменных неподвижных стержней 10.

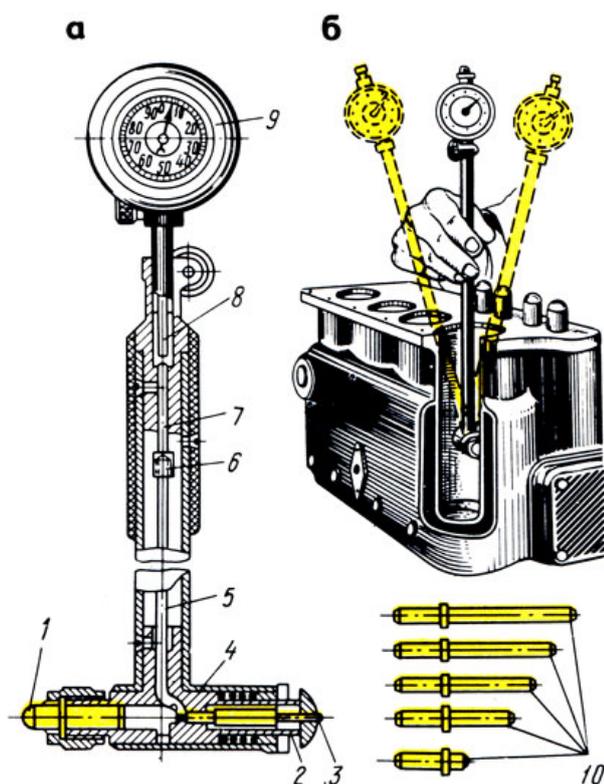


Рис. 22. Индикаторный нутромер: а - устройстве, б - прием измерения; 1,3 - измерительные стержни, 2 - направляющая втулка, 4 - корпус, 5 - толкатель, 6 - шток, 7 - трубка, 8 - наконечник, 9 - индикатор, 10 - сменные стержни

При измерении в зависимости от размера проверяемой детали нутромер ориентировочно настраивают по микрометру, блоку плоскопараллельных концевых мер или установочному кольцу, устанавливая показание на нуль.

Настроенный нутромер правой рукой берут за трубку, вводят в измеряемое отверстие и небольшим покачиванием (рис. 22,б) определяют отклонение от размера, на который был установлен индикаторный нутромер. Допустим, что нутромер был настроен на размер 68 мм (рис. 23,а). Положительные отклонения (0,06), полученные при прямом ходе, отнимают (рис. 23,а), а отрицательные (0,17) - прибавляют (рис. 23,б).

Индикаторные глубиномеры с ценой деления 0,01 мм (рис. 24,а) предназначены для измерения глубины пазов, отверстий, высоты уступов и т. д. Они снабжены набором измерительных стержней.

Измерительные стержни выбирают в зависимости от проверяемого размера и устанавливают в глубиномере. Затем устанавливают индикаторный глубиномер на нуль вращением ободка до совпадения большой стрелки с нулевым штрихом

циферблата. При измерении левой рукой слегка нажимают основание 1 (рис. 24,б) глубиномера, а правой рукой опускают измерительный стержень 4 и после его прикосновения ко дну проверяемой детали определяют отклонение. Отсчет производят так же, как у индикаторных нутромеров: положительное отклонение, полученное при прямом ходе, отнимают от размера, по которому была произведена установка глубиномера, а отрицательное - прибавляют.

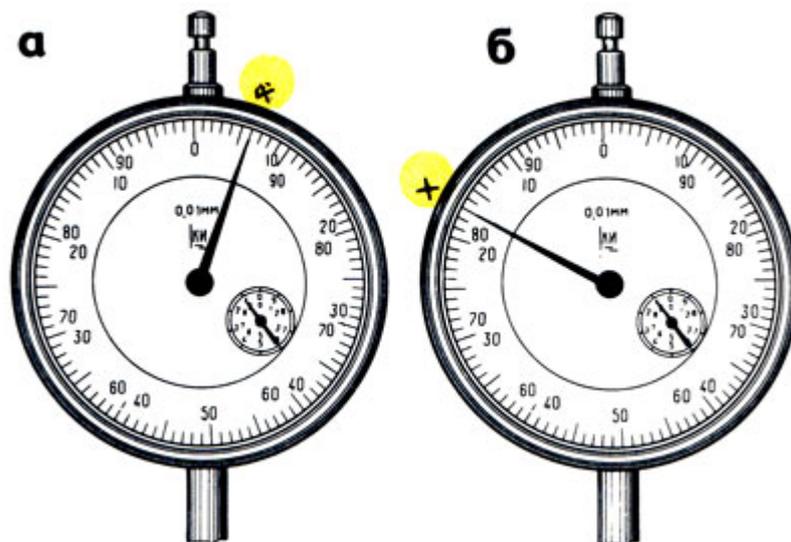


Рис. 23. Примеры отсчета на индикаторном нутромере: а - положительное отклонение, б - отрицательное отклонение

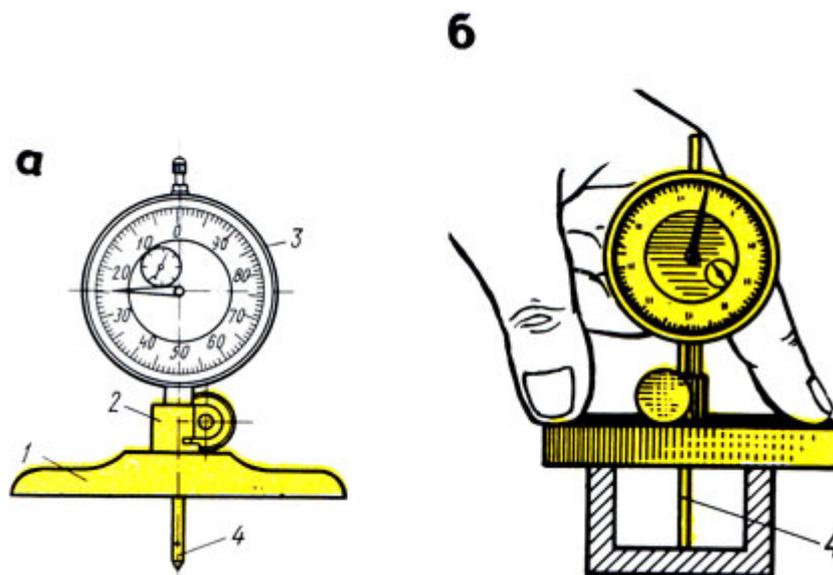


Рис. 24. Индикаторный глубиномер: а - устройство, б - прием проверки; 1 - основание, 2 - державка, 3 - индикатор, 4 - измерительный стержень

. Инструменты для измерения углов

Для измерения наружных и внутренних углов в слесарном деле применяют угольники, угломеры и угломерные плитки.

Угольники поверочные изготавливают следующих типов: УЛ - лекальные плитки (рис. 25,а), УЛП - лекальные плоские (рис. 25,б), УЛШ - лекальные с широким основанием (рис. 394,а), УЛЦ - лекальные цилиндрические (рис. 25,г), УП - слесарные плоские (рис. 25,д), УШ - слесарные с широким основанием (рис. 25,е).

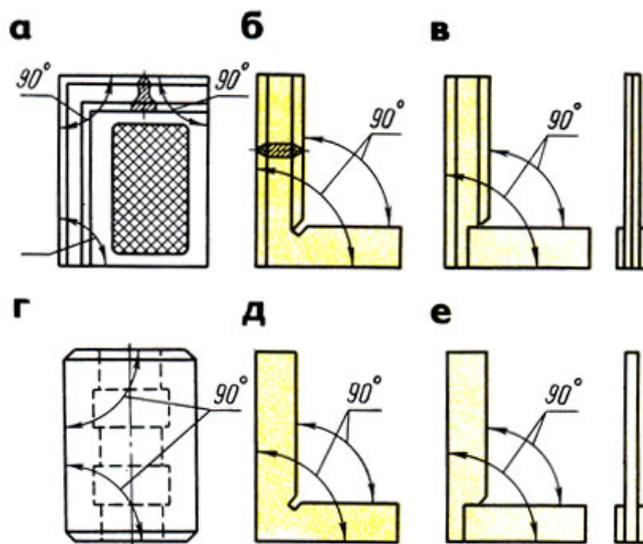


Рис. 25. Угольники: а - УЛ - лекальные плитки, б - УЛП - лекальные плоские, в - УЛШ - лекальные с широким основанием, г - УЛЦ - лекальные цилиндрические, д - УП - слесарные плоские, е - УШ - слесарные с широким основанием

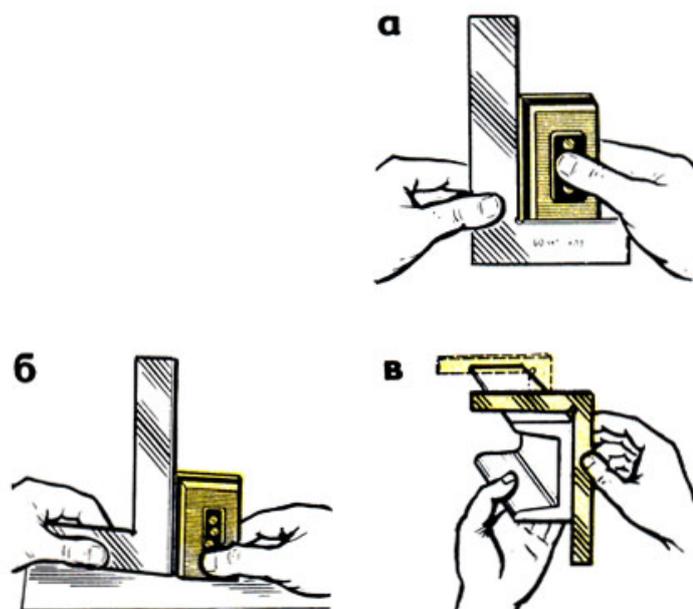


Рис. 26. Проверка углов: а - внутренней части угольника, б - наружной части, в - проверка в нескольких местах

Угольники с широким основанием (аншлажные) отличаются тем, что короткое их основание толще длинной полки. Таким угольником удобно определять отклонения в углах проверяемого изделия способом световой щели (на просвет) при установке изделия на поверочной плите.

Угольники цилиндрические применяют для этой же цели!

Для проверки прямых углов угольник накладывают на проверяемую деталь внутренней частью (рис. 26,а), а для проверки внутреннего угла - наружной частью (рис. 26,б). Наложив и слегка прижимая угольник, совмещают другую сторону угольника с проверяемой стороной детали и по просвету (иногда щупом) судят о точности прямого угла. Измерение производится в нескольких местах (рис. 26, в).

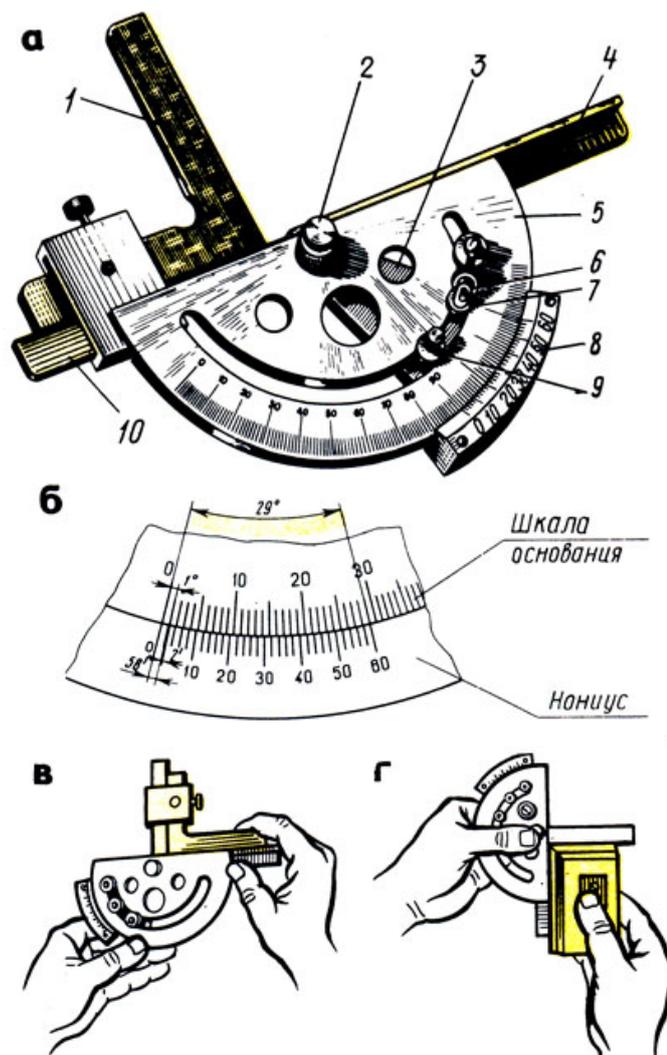


Рис. 27. Угломер УМ и его проверка : а - общий вид, б - устройство нониуса; проверка нулевого положения угломера; в - соединением измерительных поверхностей, г - лекальным угольником; 1 - угольник, 2 - ось, 3 - сектор, 4 - линейка съемная, 5 - основание (полудиск) с градуированной шкалой, 6 - микрометрическая подача, 7 - гайка, 8 - нониус, 9 - стопор, 10 - линейка подвижная

Угломеры предназначены для измерения углов. Изготавливают следующих типов:

УН - для измерения наружных углов от 0 до 180° и внутренних углов от 40 до 180° , УМ - для измерения наружных углов от 0 до 180° .

Угломер типа УМ (рис. 27,а) с величиной отсчета по шкале нониуса $2'$ (2 угловых минуты) предназначен для измерения наружных углов от 0 до 180° . Угломер имеет полукруглое основание (полудиск) 5 со шкалой угловых градусов, соединенное со съемной

линейкой 4 и подвижной линейкой 10, вращающейся на оси 2 вместе с сектором 3. Точность установки подвижной линейки 10 осуществляется при помощи микрометрической подачи 6 вращением гайки 7 и фиксированием стопором 9.

На секторе 3 закреплен лимб нониуса В, на лимбе сектора - шкала угловых минут. Угол между крайними штрихами шкалы нониуса, равный 29° , разделен на 30 частей (рис. 27,б). Угол между соседними штрихами нониуса $60 \times 29:30 = 58$, т. е. на $2'$ меньше 1° .

Перед применением угломер протирают и проверяют нулевое положение: нулевые штрихи основания и нониуса должны совпадать.

При совпадении штрихов нониуса и основания между измерительными поверхностями угломера не должно быть просвета. Это проверяется соединением измерительных поверхностей (рис. 27,в) или при помощи лекального угольника (рис. 27,г).

При измерении угломер накладывают на проверяемую деталь так, чтобы линейки 4 и 10 были совмещены со сторонами измеряемого угла. Прижимая слегка правой рукой деталь к измерительной поверхности линейки основания, перемещают деталь постепенно, уменьшая просвет до полного соприкосновения. После этого (если нет просвета) фиксируют положение стопором и читают показание. Целое число градусов отсчитывают по шкале основания слева направо нулевым штрихом нониуса.

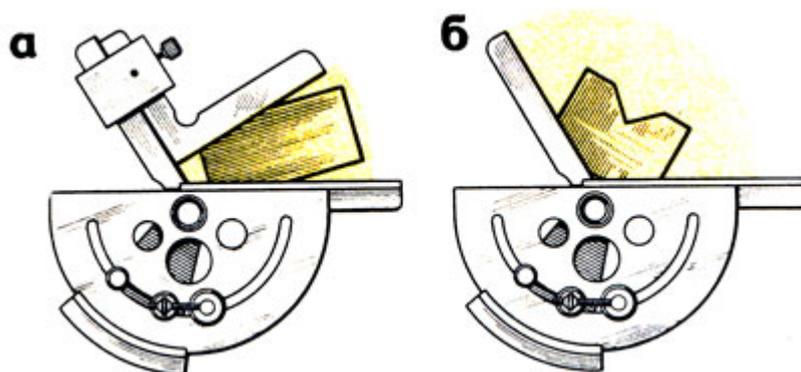


Рис. 28. Измерение углов: а - от 0° до 90° , б - от 90° до 180°

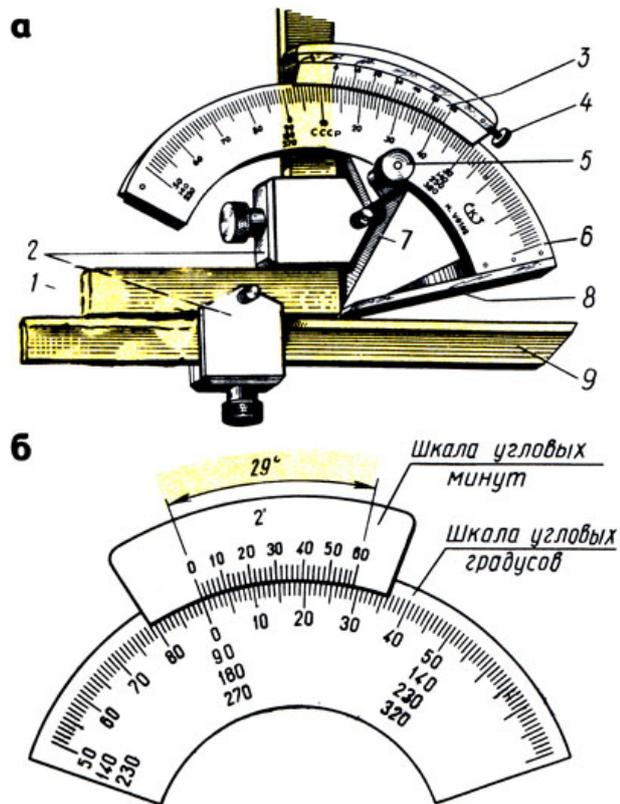


Рис. 29. Угломер УН: а - общий вид, б - устройство шкалы нониуса; 1 - угольник, 2 - державки, 3 - нониус, 4 - винт нониуса, 5 - стопор, 6 - основание, 7 - сектор, 8 - линейка основания, 9 - линейка съемная

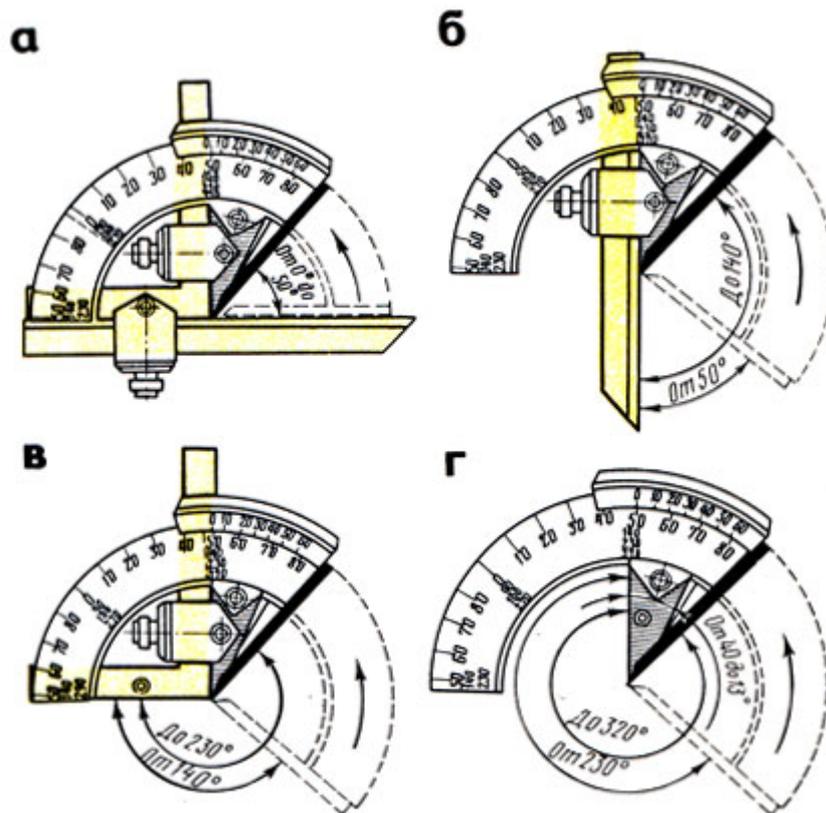


Рис. 30. Установка угломера для измерения углов: а - от 0 до 50°, б - от 50 до 140°, в - от 140 до 230°, г - от 230 до 320°

После этого находят штрих нониуса, совпадающий со штрихом шкалы основания, и ближайшую к нему слева цифру нониуса. К этой цифре прибавляют результат умножения величины отсчета на порядковый номер совпадающего штриха нониуса, считая его от найденной цифры нониуса. При чтении угломер держат прямо перед глазами. Например, нулевой штрих нониуса прошел 34-е деление шкалы основания, но не дошел до 35-го, при этом со штрихом основной шкалы совпадает 20-й (не считая нулевого) штрих шкалы нониуса. Следовательно, измеряемый угол составляет $34 + 20 \times 2 = 34^\circ 40'$.

Для измерения углов от 0 до 90° угломер соединяют с угольником (рис. 28,а), а для измерения углов от 90 до 180° угломер применяют без угольника (рис. 28,б) и к его показаниям прибавляют 90° .

Угломер типа УН с величиной отсчета по нониусу 2 или 5' (угловых минут, рис. 29,в,б) конструкции Семенова, выпускаемый заводом "Калибр", является наиболее удобным для измерения наружных углов от 0 до 180° и внутренних углов от 40 до 180° . Угломер имеет полукруглое основание 6, на котором закреплена линейка 8 основания. Сектор 7 с нониусом 3 перемещается по основанию 6 и после установки закрепляется стопором 5. Микрометрическая подача нониуса осуществляется вращением микрометрического винта 4. К сектору 7 при помощи державок 2 крепится угольник 1, а к нему присоединяется съемная линейка 9.

У угломера типа УН, так же как и угломера УМ, угол между крайними штрихами нониуса равен 29° и разделен на 30 частей, но он в отличие от угломера УМ построен на дуге большего радиуса, следовательно, расстояние между штрихами больше, что облегчает чтение показаний (рис. 29,б). На дуге нанесена основная шкала для отсчета целых градусов, которая построена несколько иначе, чем у угломера УМ. Слева направо на шкале нанесены сначала деления от 50 до 90° , затем от 0 до 50° . Ниже расположены цифры, позволяющие по этой шкале производить отсчеты от 140 до 230° , а еще ниже - от 230 до 320° .

Если на угломере установлены угольник и линейка (рис. 30,а), то можно измерять углы от 0 до 50° . Если убрать угольник и на его месте закрепить линейку, можно измерять углы от 50 до 140°

(рис. 30,б), если убрать линейку и оставить только угольник (рис. 30,в), можно измерять углы от 140 до 230°. При отсутствии линейки и угольника (рис. 30,г) можно измерять углы от 230 до 320°.

Точность отсчета, полученного при измерении угловых величин или при установке заданного угла, проверяют по градусной шкале и нониусу. По шкале градусов, размещенной на дуге основания, определяют, на каком целом делении (или между ними) остановилось нулевое деление нониуса, которое соответствует числу целых градусов угловой величины. По шкале нониуса определяют, какое из его делений совпало с делением шкалы градусов, по цифрам нониуса определяют число минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макиенко Н.И., Общий курс слесарного дела: Учебник. – 2-е изд., доп. – М.: Высш.шк., 1984. – 176 с., ил. – (Профтехобразование).
2. Слесарное дело: иллюстрированное учеб.пособие / сост. Б.С. Покровский, В.А. Скакун. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2011. – 30 плакатов.

СОДЕРЖАНИЕ

Средства измерений и контроля.....	3
Штангенинструменты.....	5
Микрометрические инструменты.....	14
Рычажно-механические приборы.....	22
Инструменты для измерения углов.....	29
Литература.....	36

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебно-методическому комплексу
С.А. Упоров

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ОП.07 ГИДРОЛОГИЯ**

Специальность

**20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИРОДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ**

Направленность: Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

базовая подготовка

на базе основного общего образования

год набора: 2023

Автор: Якупов Д. Р., к.г.-м.н.

Одобрена на заседании кафедры
Природообустройства и
водопользования

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Гревцев Н.В.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Расчет нормы стока реки	4
1.1. Введение в теорию расчета	4
1.2. Примеры расчета нормы стока	9
1.2.1. При достаточном периоде наблюдений	9
1.2.2. При недостаточном периоде наблюдений	11
1.3. Задания для самостоятельной работы	15
2. Определение расходов воды расчетной обеспеченности (вероятности превышения)	27
2.1. Введение в теорию расчета	27
2.2. Определение параметров кривой обеспеченности годового стока	33
2.3. Примеры расчетов обеспеченных расходов	36
2.4. Задания для самостоятельной работы	44
Список литературы	47
Приложения	48

1. РАСЧЕТ НОРМЫ СТОКА РЕКИ

1.1. Введение в теорию расчета

Под нормой стока понимается среднее значение стока за многолетний период такой продолжительности, при увеличении которой полученное значение практически не меняется.

Норма стока может быть вычислена путем осреднения годовых значений (норма годового стока), ежегодных величин стока за весеннее половодье или меженный период (норма меженного или весеннего стока) или как среднее из ежегодных экстремальных величин (норма максимального и минимального стока).

Норма стока может быть выражена различными характеристиками: расходом воды Q , модулем стока M , слоем стока h , объемом стока W .

В гидрологических расчетах чаще всего используется расход воды. С помощью расхода воды могут быть определены все остальные характеристики стока (таблица 1.1.). Обозначения, принятые в таблице 1.1: F – площадь водосбора, км²; t – продолжительность половодья, сек.

Таблица 1.1

Соотношение между расходами воды и другими характеристиками стока

Характеристика	Ед. изм.	Примечание
Модуль стока, $\bar{M} = 1000 \bar{Q} / F$	л/с. км ² .	производятся до вычисления 0,01; 0,1; 1,0.
Слой стока, $\bar{h} = \bar{Q}t / (1000 * F)$	мм	Вычисления производятся до двух-трех значащих цифр.

1.1.1. При достаточном периоде гидрометрических наблюдений. Расчеты нормы стока как статистической характеристики затруднений не вызывает:

$$\bar{Q} = \frac{Q_1 + Q_2 + \dots + Q_N}{N} = \sum_{i=1}^N Q_i / N \quad (1.1)$$

где : Q_1, Q_2, \dots, Q_N - расход воды за рассматриваемый период, например, среднегодовой или минимальный суточный расход воды;

N - продолжительность многолетнего периода, используемого для расчета.

Теоретическая величина N должна соответствовать генеральной совокупности данных, однако на практике продолжительность наблюдений на большинстве гидрологических створов меньше 20-30 лет. Поэтому норма стока будет отличаться от истинной на некоторую величину. Точность расчетов нормы стока определяется средним квадратическим отклонением:

$$\sigma_Q = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Q_i - Q_0)^2 / (n-1)}, \quad (1.2)$$

где : Q_0 - среднемноголетнее значение расхода воды за n лет.

В практике расчетов часто используется относительная средняя квадратическая погрешность, показывающая изменчивость стока во времени и являющаяся, по сути, коэффициентом вариации.

$$C_v = \frac{\sigma_0}{Q_0} \quad (1.3)$$

Допустимая средняя квадратическая погрешность нормы стока зависит от рассматриваемой характеристики стока и меняется в пределах 5-10%.

1.1.2. При недостаточном периоде гидрометрических наблюдений Статический ряд значений стока будет считаться недостаточным для расчета нормы стока, если он не является репрезентативным, т.е. не включает полных циклов изменения гидрологической величины, а среднеквадратическая погрешность среднего значения ряда превышает допустимое значение.

Удлинение ряда наблюдений осуществляют путем приведения ряда к многолетнему периоду по реке – аналогу, имеющему пункты с наиболее длительным периодом гидрологических наблюдений за стоком, обычно не менее 50 лет.

При подборе рек-аналогов учитывается следующее:

- расчетная река и река-аналог должны находиться в максимальной географической близости;
- климатические условия формирования стока должны быть одинаковыми;
- колебания годового стока должны быть синхронными;
- рельеф водосборов, почво - грунты и гидрологические условия не должны иметь существенных отличий;
- площади водосборов не должны отличаться более чем в 10 раз для равнинных рек, в горах различие в средней высоте водосбора должно быть в пределах 300 м;
- продолжительность совместных лет наблюдений за стоком на расчетной реке и реке-аналоге должна быть не менее 10 лет.

Критерием правильности выбора пункта-аналога является тесная связь за годы одновременных наблюдений, характеризуемая коэффициентом корреляции, $r \geq 0,7$ и отношением коэффициента регрессии к среднеквадратической погрешности коэффициента регрессии $k/\sigma_k \geq 2$.

Приведение данных к длительному периоду может осуществляться графическим, аналитическим или графоаналитическим способами.

1.1.2.1. Графический способ.

Применяется при прямолинейной связи. Норма стока определяется непосредственно по графику.

1.1.2.2. Аналитический способ.

При одном аналоге используется уравнение регрессии с двумя переменными

$$Q = kQ_a + Q' \quad (1.4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Q_i - Q_{cp})^2}{n-1}} ; \quad (1.5)$$

$$Q' = Q_{cp} - kQ_{a,cp} ; \quad (1.6)$$

$$k = r\sigma / \sigma_a ; \quad (1.7)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum (Q_{ai} - Q_{a,cp})^2}{n-1}} ; \quad (1.8)$$

$$r = \frac{\sum (Q_i - Q_{cp})(Q_{ai} - Q_{a,cp})}{\sqrt{\sum (Q_i - Q_{cp})^2 \sum (Q_{ai} - Q_{a,cp})^2}} = \frac{\sum (Q_i - Q_{cp})(Q_{ai} - Q_{a,cp})}{(n-1)\sigma\sigma_a} \quad (1.9)$$

где : Q_{cp} и $Q_{a,cp}$ - средние значения стока в расчетном пункте и пункте-аналоге за совместный период наблюдений;

k - коэффициент регрессии;

r - коэффициент парной корреляции;

σ , σ_a - средние квадратические отклонения однолетних средних от средних, за период совместных наблюдений в расчетном пункте и пункте – аналоге;

Q' - свободный член, учитывающий различие в стоке рассматриваемых пунктов за совместный период.

Условие приемлемости реки-аналога:

$R \geq 0,7$; $k/\sigma_k \geq 2$ при :

$$\sigma_k = \sigma / \sigma_a \left[(1 - r^2) / \sqrt{n-1} \right] ; \quad (1.10)$$

Для нормы стока уравнение линейной регрессии

$$\bar{Q} = Q_{cp} + r(\sigma / \sigma_a)(\bar{Q} - Q_{a,cp}) \quad (1.11)$$

Графо - аналитический метод приведения базируется на использовании трех опорных ординат кривой распределения, соответствующих обеспеченности 5; 50; 95 %, устанавливаемых по графику связи стока расчетного пункта и пункта-аналога.

1.1.3. При отсутствии гидрологических данных.

В практике чаще всего приходится рассчитывать сток для неизученных рек. Определить норму стока можно несколькими способами, например:

- путем прямолинейной интерполяции с использованием опорных пунктов;

- по картам изолиний годового стока и др.

Первый способ целесообразно использовать, если расчетный створ находится между двумя пунктами наблюдений на исследуемой реке, либо используют 2-3 и более пунктов на соседних реках, между которыми находится расчетный створ.

Определение нормы стока по карте осуществляется в зависимости от густоты изолиний, пересекающих водосбор расчетной реки, значение стока определяется как средневзвешенное

$$M = (M_1 f_1 + M_2 f_2 + \dots + M_i f_i) / F, \quad (1.11)$$

где: M_i - среднее значение модуля стока между соседними изолиниями;
 f_i - площадь между этими изолиниями.

В настоящее время построена карта нормы годового стока рек СССР в масштабе 1:10000000 и составлены региональные карты годового стока, опубликованные в справочниках по водным ресурсам.

1.2. Примеры расчета нормы стока.

1.2.1. При достаточном периоде наблюдений.

Задача: рассчитать норму годового стока р. Сосьва в створе д. Денежкино.

Сосьва - река Северного Урала, берущая начало в горах и впадающая в р. Тавду. Верхний участок реки относится к типу горных рек, в устье река имеет равнинный характер.

Створ р. Сосьва - д. Денежкино - расположен на расстоянии 477 км от устья, площадь водосбора 4390 км². Гидрологический пост открыт в 1932 г. и действует по настоящее время. Данные наблюдений сведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Наблюденные среднегодовые расходы воды р. Сосьва – д. Денежкино

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1		22,1	16	1951	28,6	31	1966	35,4
2	1935	45,0	17	1952	25,1	32	1967	30,2
3	1936	21,2	18	1953	30,5	33	1968	30,1
4	1937	40,4	19	1954	24,7	34	1969	64,1
5	1938	18,3	20	1955	41,5	35	1970	50,2
6	1939	29,6	21	1956	50,9	36	1971	46,4
7	1941	30,5	22	1957	57,0	37	1972	37,0
8	1942	38,0	23	1958	35,4	38	1973	31,5
9	1943	49,6	24	1959	27,0	39	1974	40,9
10	1944	38,0	25	1960	33,4	40	1975	24,1
11	1945	32,8	26	1961	40,5	41	1976	28,3
12	1947	39,9	27	1962	35,7	42	1977	22,4
13	1948	57,0	28	1963	35,9	43	1978	52,5
14	1949	25,0	29	1964	30,2	44	1979	56,7
15	1950	96,1	30	1965	43,1			

Из таблицы следует, что $N = 44$ года.

$$\sum_{i=1}^N Q_i = 1672,6 \text{ м}^3 / \text{с}; \quad (1.12)$$

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{N} = \frac{1672,6}{44} = 38,0 \text{ м}^3 / \text{с}; \quad (1.13)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{\sum_{i=1}^N (Q_i - \bar{Q})^2 / (n-1)} = 14,2 \text{ м}^3 / \text{с}; \quad (1.14)$$

Для расчета характеристик ряда наблюдений можно воспользоваться программируемыми микрокалькуляторами типа МК-61 или микро-ЭВМ программа “Гидрология” для Электроники ДЗ-28.

1.2.2. При недостаточном периоде наблюдений.

Задача: рассчитать норму годового стока р. Каква в створе д.Полутовка.

Бассейн р. Каква расположен в северной части Среднего Урала на восточном склоне. Длина реки 170 км, площадь водосбора 1970 км².

Створ реки Каква – д. Полутовка – расположен на расстоянии 43 км от устья, площадь водосбора 1500 км². Наблюдения велись с 1955 года по 1970 год, Данные гидрологических измерений приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

**Наблюденные значения среднегодовых расходов воды
р. Каквы – д. Полутовка**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1956	11,4	6	1961	13,2
2	1957	18,3	7	1962	11,7
3	1958	11,6	8	1963	11,7
4	1959	9,01	9	1968	9,98
5	1960	11,0	10	1969	20,5

Из таблицы 1.3 следует, что $n = 10$ лет.

$$Q_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{n} = \frac{133,3}{10} = 13,3 \text{ м}^3 / \text{с}; \quad (1.16)$$

$$\sigma_Q = \sqrt{\frac{129}{10-1}} = \sqrt{14,35} = 3,8 \text{ м}^3 / \text{с}; \quad (1.17)$$

$$C_V = \frac{3,8}{13,3} = 0,28. \quad (1.18)$$

Средняя квадратическая ошибка составляет $3,8/13,3 * 100 = 8,5 \%$, что значительно больше допустимого. Следовательно, ряд наблюдений недостаточен для расчета нормы стока, необходим подбор аналога.

В данном случае в качестве аналога выберем р.Сосьву – д.Денежкино по следующим соображениям:

- период наблюдений достаточен;
- климатические условия формирования стока аналогичны;
- реки расположены географически близко;
- рельеф водосборов близок, обе реки в верховьях имеют горный характер;
- площади водосборов отличаются в 3 раза;
- в течение 10 лет имеются совместные наблюдения.

Определяем корреляционную связь расходов исследуемой реки и реки-аналога (таблица 1.4.) .

Таблица 1.4

Определение корреляционной связи среднегодовых расходов воды в створах р.Сосьва – д.Денежкино и р.Каква – д.Полутовка

№№ п/п	Годы	Среднегодовой расход, м ³ /с		$Q_a - Q_{cp}$	$Q - Q_{cp}$	$(Q_a - Q_{a,cp})^2$	$(Q - Q_{cp})^2$	$(Q - Q_{cp}) * (Q_a - Q_{a,cp})$
		Сосьва- Денежкино Q_a	Каква- Полутов- 8А, Q					
1	1956	50,9	16,4	9,9	3,1	98,0	9,4	30,3
2	1957	57,0	18,3	16,0	5,0	256,0	24,6	79,4
3	1958	35,4	11,6	-5,6	-1,7	31,4	3,0	9,7
4	1959	27,0	9,01	14,0	-4,3	196,0	18,7	60,6
5	1960	33,4	11,0	-7,6	-2,3	57,8	5,5	17,8
6	1961	40,5	13,2	-0,5	-0,1	0,3	0,0	0,1
7	1962	35,7	11,7	-5,3	-1,6	28,1	2,7	8,7
8	1963	35,9	11,7	-5,1	-1,6	26,0	2,7	8,4
9	1968	30,1	9,98	10,9	-3,4	118,8	11,3	36,6
10	1969	64,1	20,5	23,1	7,2	533,6	51,3	165,4
Сумма		410	133,4	0	0	1345,9	129,2	416,9
Среднее		41	13,3					

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - Q_{cp})^2}{m-1}} = \sqrt{\frac{129,3}{10-1}} = 3,79; \quad (1.19)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{ai} - Q_{a,cp})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1346,0}{10-1}} = 12,2; \quad (1.20)$$

$$r = \frac{\sum (Q_i - Q_{cp})(Q_{ai} - Q_{a,cp})}{\sqrt{\sum (Q_i - Q_{cp})^2 \sum (Q_{ai} - Q_{a,cp})^2}} = \frac{416,9}{\sqrt{1346,0 * 129,3}} = 0,999; \quad (1.21)$$

$$k = r * \sigma / \sigma_a = \frac{0,999 * 3,79}{12,2} = 0,31 \quad (1.22)$$

$$\sigma_k = \frac{\sigma(1-r^2)}{\sigma_a \sqrt{n-1}} = \frac{3,79(1-0,999^2)}{12,2\sqrt{10-1}} = 0,0002; \quad (1.23)$$

$$k/\sigma_k = \frac{0,31}{0,0002} = 1497,6 \quad (1.24)$$

Уравнение регрессии $Q = 0,31 Q_a + 1,82$.

Корреляционная связь достаточно тесная, можно рассчитывать норму стока:

$$\bar{Q} = Q_{cp} + r(\sigma/\sigma_a)(\bar{Q}_a - Q_{acc}) = 13,3 + 0,999 \frac{3,79}{12,2} 38,0 - 41,0 = 12,4 \text{ м}^3/\text{с}. \quad (1.25)$$

По уравнению регрессии можно достроить ряд наблюдений по створу р.Каква – д.Полутовка.

1.3. Задания для самостоятельной работы

Задания составлены в вариантах. Номер варианта задания устанавливается преподавателем. Наиболее полные данные гидрологических наблюдений приведены в таблице 1.5. Характеристика створов приведена на рисунке 1.1.

1.3.1. Рассчитать норму годового стока.

Имеющиеся наблюдения приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Данные гидрометрических наблюдений за стоком в створе р.Каменка – д.Каменка

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1971	10,9	5	1975	3,75	9	1979	6,21
2	1972	2,48	6	1976	14	10	1980	14,2
3	1973	6,55	7	1977	12,2	11	1981	11,5
4	1974	4,2	8	1978	16,1	12	1982	9,1

1.3.2. Рассчитать норму годового стока в створе р.Березовой – п.Березовка.

Имеющиеся наблюдения приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Данные гидрометрических наблюдений за стоком в створе р. Березовой – п.Березовка

№№,	Годы	Q,	№№,	Годы	Q,	№№,	Годы	Q,
-----	------	----	-----	------	----	-----	------	----

п/п		м ³ /с	п/п		м ³ /с	п/п		м ³ /с
1	1968	3,62	6	1973	6,08	11	1978	5,00
2	1969	8,40	7	1974	3,19	12	1979	3,87
3	1970	13,4	8	1975	6,37	13	1980	8,44
4	1971	8,07	9	1976	5,45	14	1981	4,28
5	1972	1,02	10	1977	6,98	15	1982	1,95

1.3.3. Рассчитать норму годового стока р.Ольховки – п.Зеленый Бор. Имеющиеся наблюдения приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7

**Данные гидрометрических наблюдений
за стоком в створе р.Ольховки – п.Зеленый Бор**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1932	1,12	6	1937	5,16	11	1943	4,59
2	1933	1,81	7	1939	2,01	12	1944	2,77
3	1934	6,54	8	1940	4,25	13	1945	1,68
4	1935	6,4	9	1941	6,66	14	1946	1,21
5	1936	7,11	10	1942	7,14	15	1949	3,42

1.3.4. Рассчитать норму слоя стока за половодье в створе р.Ельничная – совхоз.

Данные приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8.

Данные определения слоя стока р.Ельничная – совхоз

№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм
1	1956	10,9	5	1960	17,5	8	1963	16,1
2	1957	24,8	6	1961	34,0	9	1968	42,2
3	1958	15,5	7	1962	28,2	10	1969	34,2
4	1959	42,8						

1.3.5. Рассчитать норму слоя стока за половодье в створе р.Березовая – п.Березовка.

Имеющиеся данные приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9.

Данные определения слоя стока р.Березовая – п.Березовка

№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм
------------	------	----------------------	------------	------	----------------------	------------	------	----------------------

		мм			мм			мм
1	1958	115	5	1962	576	9	1966	30
2	1959	580	6	1963	144	10	1967	682
3	1960	180	7	1964	516	11	1968	84
4	1961	609	8	1965	136	12	1969	566

1.3.6. Рассчитать норму слоя стока за половодье в створе р.Ольховка – п.Зеленый Бор.

Имеющиеся данные приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10

Данные определения слоя стока р.Ольховка – п.Зеленый Бор

№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм
1	1951	124	5	1955	112	9	1959	113
2	1952	116	6	1956	18	10	1960	20
3	1953	35	7	1957	29	11	1961	77
4	1954	81	8	1958	31			

1.3.7. Рассчитать норму слоя стока за половодье в створе р.Каменка – д.Каменка.

Имеющиеся данные приведены в таблице 1.11.

Таблица 1.11

Данные определения слоя стока р. Каменка – д. Каменка

№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм
1	1948	946	6	1953	778	11	1958	478
2	1949	854	7	1954	569	12	1959	1313
3	1950	1260	8	1955	1234	13	1960	352
4	1951	1415	9	1956	651	14	1961	1043
5	1952	1111	10	1957	987			

1.3.8. Рассчитать норму модуля стока в створе р.Черная– ж/д мост. Известные данные о модуле стока приведены в таблице 1.12.

Таблица 1.12

**Результаты гидрометрических измерений модуля
стока в створе р.Черная– ж/д мост**

№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²
1	1961	14,1	6	1966	6,6	11	1971	7,3
2	1962	11,4	7	1967	19,1	12	1972	8,1
3	1963	9,8	8	1968	4,7	13	1973	9,4
4	1964	18,7	9	1969	15,6	14	1974	5,7
5	1965	7,5	10	1970	21,3			

1.3.9. Рассчитать норму модуля стока в створе р.Березовой - с.Александровское.

Известные данные о модуле стока приведены в таблице 1.13.

Таблица 1.13

**Результаты гидрометрических измерений модуля
стока в створе р.Березовой - с. Александровское**

№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²
1	1933	18,0	5	1937	22,2	9	1941	12,0
2	1934	25,1	6	1938	16,7	10	1942	34,2
3	1935	23,8	7	1939	9,1	11	1943	28,3
4	1936	25,6	8	1940	13,4	12	1944	12,8

1.3.10. Рассчитать норму годового стока р.Белой в створе с.Покровское.

Имеющиеся наблюдения приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14

**Данные гидрометрических наблюдений за стоком
в створе р.Белая – с.Покровское**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1952	250,8	6	1957	157,0	11	1972	161,2
2	1953	135,1	7	1958	87,7	12	1973	198,0
3	1954	184,5	8	1959	263,3	13	1974	115,9
4	1955	261,3	9	1970	417,1	14	1975	177,7
5	1956	70,9	10	1971	268,4			

1.3.11. Рассчитать норму модуля стока в створе р. Белая - с.Покровское.
Известные данные о модуле стока приведены в таблице 1.15.

Таблица 1.15

Результаты гидрометрических измерений модуля стока в створе р. Белая - с. Покровское

№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²
1	1934	58,6	5	1938	50,6	9	1942	64,7
2	1935	54,1	6	1939	28,0	10	1943	80,6
3	1936	67,8	7	1940	44,4	11	1944	45,3
4	1937	48,7	8	1941	71,2			

1.3.12. Рассчитать норму годового стока р.Черной – ж/д моста.
Имеющиеся наблюдения приведены в таблице 1.16.

Таблица 1.16

Результаты гидрометрических наблюдений за стоком в створе р.Черной – ж/д моста

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1948	4,12	5	1952	18,5	9	1956	4,27
2	1949	6,45	6	1953	7,33	10	1957	11,4
3	1950	14,1	7	1954	8,14	11	1958	6,66
4	1951	15,2	8	1955	17,6	12	1959	10,8

1.3.13. Рассчитать норму годового стока р.Березовая в створе с.Александровское.

Известные данные о стоке приведены в таблице 1.17.

Таблица 1.17

Результаты гидрометрических наблюдений за стоком в створе р. Березовая -с. Александровское

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1961	16,8	5	1965	10,1	9	1969	20,6
2	1962	14,5	6	1966	5,84	10	1970	28,5
3	1963	12,3	7	1967	24,6			
4	1964	18,7	8	1968	5,12			

1.3.14. Рассчитать норму годового стока р.Вогулка в створе д.Новой.
Известные данные о стоке приведены в таблице 1.18.

Таблица 1.18

**Данные гидрометрических наблюдений за стоком
в створе р.Вогулки-д.Новая**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1937	5,17	5	1942	3,89	9	1946	1,61
2	1938	2,88	6	1943	5,61	10	1947	1,14
3	1939	1,56	7	1944	2,11	11	1948	1,96
4	1940	4,00	8	1945	1,74			

1.3.15. Рассчитать норму годового стока в створе р.Ельничной – совхоз.
Имеющиеся данные о годовом стоке приведены в таблице 1.19.

Таблица 1.19

**Данные гидрометрических наблюдений за стоком
в створе р. Ельничная – совхоз**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1969	3,15	5	1973	1,64	9	1977	2,58
2	1970	4,01	6	1974	0,97	10	1978	2,91
3	1971	2,72	7	1975	0,84	11	1979	2,09
4	1972	1,18	8	1976	2,23	12	1980	4,76

1.3.16. Рассчитать норму годового стока в створе рч.Говорливый –
автомобильный мост.
Имеющиеся данные о годовом стоке приведены в таблице 1.20.

Таблица 1.20

**Данные гидрометрических наблюдений за стоком
в створе рч. Говорливый – автомобильный мост**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1970	1,61	4	1973	0,35	7	1976	0,58
2	1971	0,76	5	1974	0,19	8	1977	0,88
3	1972	0,29	6	1975	0,18	9	1978	1,02

1.3.17. Рассчитать норму годового стока в створе р. Каменка – д. Каменка.
Известные данные о годовом стоке приведены в таблице 1.21.

Таблица 1.21

**Данные гидрометрических наблюдений за стоком
в створе р. Каменка – д. Каменка**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1955	16,8	5	1959	18,0	9	1963	10,6
2	1956	5,16	6	1960	4,87	10	1964	12,9
3	1957	13,3	7	1961	15,5			
4	1958	7,61	8	1962	13,2			

1.3.18. Рассчитать норму слоя стока за половодье в створе р. Вогулка – д. Новая.

Известные данные приведены в таблице 1.22.

Таблица 1.22

**Данные определения слоя стока
за половодье в створе р. Вогулка – д. Новая**

№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой стока, мм	№№, п/п	Годы	Слой Стока, мм
1	1962	634	5	1966	96	9	1970	1177
2	1963	256	6	1967	891	10	1971	545
3	1964	889	7	1968	118	11	1972	120
4	1965	214	8	1969	748			

1.3.19. Рассчитать норму модуля стока в створе рч. Говорливый – Автомобильный мост.

Известные данные приведены в таблице 1.23.

Таблица 1.23

**Результаты измерений модуля стока
в створе рч. Говорливый – Автомобильный мост**

№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²	№№, п/п	Годы	Модуль стока, л/с*км ²
1	1962	1,12	4	1965	0,71	7	1968	0,48
2	1963	0,45	5	1966	0,62	8	1969	1,2
3	1964	0,98	6	1967	1,3	9	1970	1,9

1.3.20. Рассчитать норму годового стока р. Березовой в створе п. Березовка.

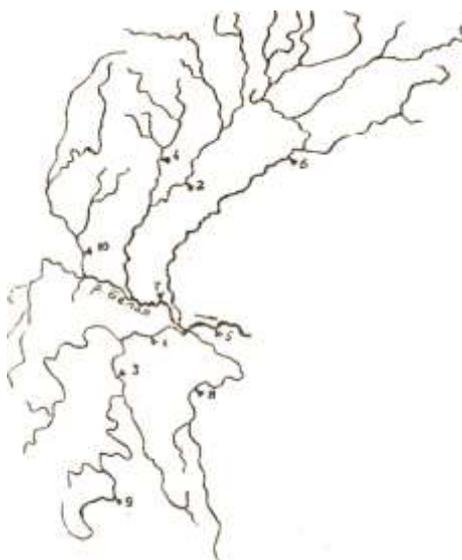
Известные данные о годовом стоке приведены в таблице 1.24.

Таблица 1.24

**Данные гидрологических наблюдений за стоком
в створе р. Каменка – д. Каменка**

№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с	№№, п/п	Годы	Q, м ³ /с
1	1947	1,34	5	1951	8,86	9	1955	9,15
2	1948	2,77	6	1952	8,90	10	1956	3,04
3	1949	4,99	7	1953	4,13	11	1957	8,19
4	1950	10,2	8	1954	5,91	12	1958	3,89

Схема гидрологических постов в бассейне р. Белой



Наименование постов и площади водосбора

1. р. Каменка – д. Каменка	F = 1090 км ²
2. р. Березовая – п. Березовка	F = 530 км ²
3. р. Ольховка – д. Зеленый Бор	F = 670 км ²
4. р. Ельничная – совхоз	F = 250 км ²
5. р. Белая – с. Покровское	F = 7390 км ²
6. р. Черная – ж/д мост	F = 1140 км ²
7. р. Березовая – п. Александровское	F = 1950 км ²
8. р. Вогулка – д. Новая	F = 340 км ²
9. рч. Говорливый – автомобильный мост	F = 160 км ²
10. р. Широкая – д. Яр	F = 620 км ²

**Результаты гидрологических наблюдений
за стоком в створе р. Широкая – д. Яр**

№№	Годы	Q, м ³ /с	M, л/с*км ²	h _{тал} ,мм	№№	Годы	Q, м ³ /с	M, л/с*км ²	h _{тал} ,мм
1	1932	4,85	6,91	348	26	1958	4,11	5,93	214
2	1933	6,92	9,98	1178	27	1959	8,30	11,9	909
3	1934	12,1	17,3	958	28	1960	2,05	2,94	150
4	1935	10,0	14,3	218	29	1961	8,42	12,0	718
5	1936	11,2	16,0	193	30	1962	6,71	9,67	659
6	1937	8,48	12,1	572	31	1963	5,19	7,45	288
7	1938	6,19	9,15	121	32	1964	8,48	12,1	937
8	1939	1,99	2,82	132	33	1965	4,74	6,86	223
9	1940	3,32	4,76	818	34	1966	3,60	5,12	104
10	1942	7,91	11,3	302	35	1967	10,1	14,5	976
11	1943	8,48	12,1	165	36	1968	2,51	3,63	126
12	1944	4,75	6,84	303	37	1969	9,08	13,0	776
13	1945	3,74	5,31	934	38	1970	13,8	19,7	1245
14	1946	2,61	3,75	166	39	1971	6,59	9,41	576
15	1947	1,51	2,26	185	40	1972	3,93	5,64	124
16	1948	3,08	4,42	465	41	1973	4,67	6,76	531
17	1949	5,30	7,61	302	42	1974	2,81	4,00	167
18	1950	9,77	14,0	858	43	1975	2,33	3,32	164
19	1951	8,94	12,8	749	44	1976	7,04	10,1	547
20	1952	9,84	14,1	902	45	1977	8,83	12,6	992
21	1953	4,06	5,88	205	46	1978	8,55	12,2	742
22	1954	6,04	8,65	428	47	1979	5,46	7,84	233
23	1955	9,71	13,9	850	48	1980	12,1	17,3	862
24	1956	2,78	4,07	165	49	1981	4,70	6,76	247
25	1957	7,91	11,4	211	50	1982	3,21	4,65	152

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСХОДОВ ВОДЫ РАСЧЕТНОЙ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ (ВЕРОЯТНОСТИ ПРЕВЫШЕНИЯ)

2.1. Введение в теорию расчета

Основной задачей расчетов стока является вычисление его характеристик за период эксплуатации гидротехнических сооружений в руслах и на водосборах рек.

Наличие нерегулируемых колебаний стока, не подчиняющимся каким-либо закономерностям, позволяет использовать методы теории вероятности. Основными приемами расчета являются кривые обеспеченности. Кривая обеспеченности показывает повторяемость гидрологической характеристики выше заданного значения. Расчетная обеспеченность зависит от характера объекта, регламентируется с учетом капитальности сооружения и требований безопасности (таблица 2.1., 2.2).

Таблица 2.1

Расчетная обеспеченность в зависимости от класса капитальности гидротехнических сооружений

Класс капитальности	Обеспеченность расчетных максимальных расходов, %	
	при нормальных условиях эксплуатации	при чрезвычайных условиях эксплуатации
1	0,1	0,01
2	1	0,1
3	2	0,5
4	5	1
5	10	3

Основой построения кривой обеспеченности служит ряд эмпирических данных. По ним строится эмпирическая кривая обеспеченности, к которой подбирается аналитическая кривая, наилучшим образом соответствующая расположению эмпирических точек. Аналитическая кривая описывается уравнением, позволяющим рассчитывать сток в зонах обеспеченности, по которым отсутствуют данные.

Расчетная обеспеченности для гидротехнических сооружений на малых водотоках

Сооружения	Обеспеченность расчетных максимальных расходов, %	
	при нормальных условиях эксплуатации	при чрезвычайных условиях эксплуатации
Сельские гидроэлектростанции	5	1
Плотины прудов и водохранилищ	5 – 10	1 – 3
Отверстия мостов на железных дорогах и автомагистралях 1 категории	1	-
Отверстия мостов на железных дорогах и автомагистралях 2 категории	2	-

Эмпирические кривые обеспеченности строятся путем:

- ранжирования эмпирических данных;
- определения обеспеченности $P(\%)$ каждого ранжированного значения по формуле эмпирической обеспеченности:

$$P = \frac{m - 0,3}{n - 0,4} * 100 ,$$

(2.1)

где: m – порядковый номер члена ряда;

n – количество наблюдений;

нанесение полученных значений на график $Q = f(P, \%)$ или $K = Q/Q_{cp} = f(P, \%)$.

Аналитическая кривая обеспеченности характеризуется следующими параметрами: среднее арифметическое ряда Q_0 , коэффициент вариации или изменчивости C_v и коэффициент асимметрии C_s .

Так как характер распределения стока во времени различен, то различны и типы кривых распределения, применяющихся в гидрологии.

Наиболее часто используются биномиальная кривая обеспеченности и трехпараметрическое гамма-распределение (кривая обеспеченности Крицкого-Менкеля).

Найти аналитическую кривую можно графическим и аналитическим способами.

2.1.1. Подбор теоретической кривой обеспеченности графическим способом.

Чтобы осуществить графическую экстраполяцию кривой обеспеченности за пределы наблюдений и графически определить коэффициенты C_v и C_s пользуются клетчатками вероятности.

Сущность построения клетчаток вероятностей заключается в преобразовании шкалы случайной гидрологической переменной – шкалы ординат и шкалы обеспеченности шкалы абсцисс так, чтобы кривая распределения вероятностей преобразовалась в прямую линию. Например, на рисунке 2.1 представлена схема трансформации шкалы ординат (модульных коэффициентов $K=Q/Q_0$) для случая $K=I$, $C_v=I$, $C_s=2C_v$.

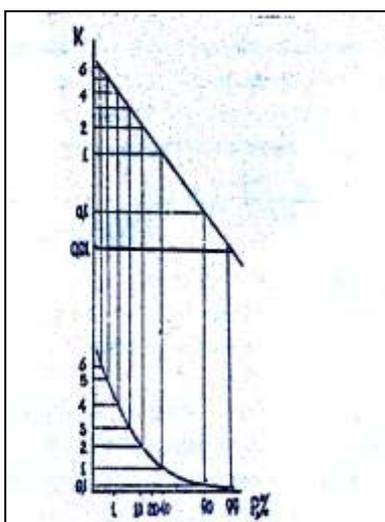


Схема построения клетчатки вероятности биномиального закона распределения

На практике пользуются набором клетчаток вероятностей, подбирая ту, которая преобразует в прямую линию эмпирическую кривую обеспеченности.

2.1.2. Построение теоретической кривой обеспеченности аналитическим методом.

Чтобы построить теоретическую кривую обеспеченности аналитическим методом необходимо определить среднеарифметическое значение эмпирического ряда, коэффициенты C_v и C_s , которые будут характеризовать теоретическую кривую. Затем, пользуясь таблицами интеграла кривой обеспеченности (приложение 4), построить теоретическую кривую.

Коэффициент вариации C_v вычисляют методом момента или методом наибольшего правдоподобия. Метод моментов применим при $C_v < 0,5$, метод наибольшего правдоподобия дает лучшие результаты при $C_v > 0,5$.

Определение C_v методом моментов производится по формуле:

$$C_v = \sigma_Q / \bar{Q} = \sqrt{\sum_{i=1}^n ((Q_i / \bar{Q}) - 1)^2 / (n-1)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (K_i - 1)^2 / (n-1)} \quad (2.2)$$

где: n – период наблюдений;

остальные обозначения те же, что и в разделе 1.

Среднеквадратическая погрешность коэффициента C_v определяется по формуле:

$$\sigma_{C_v} = C_v \sqrt{(1 + C_v^2) / 2n} \quad (2.3.)$$

Метод наибольшего правдоподобия основан на использовании статистик λ_2 и λ_3 . Они связаны друг с другом и их соотношение меняется от изменения C_v и соотношения C_s/C_v :

$$\lambda_2 = \sum_{i=1}^n \lg K_i / (n-1) \quad (2.4)$$

$$\lambda_3 = \sum_{i=1}^n K_i \lg K_i / (n-1) \quad (2.5)$$

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^n Q_i / n. \quad (2.6)$$

Разработаны монограммы для определения C_v и C_s на основании статистик;

λ_2 и λ_3 /1/. Рассчитать λ_2 и λ_3 можно с помощью ПМК.

Среднеквадратическая ошибка коэффициента C_v

$$\sigma_{C_v} = C_v \sqrt{3(3n(3 + C_v^2))} \quad (2.5)$$

Коэффициент асимметрий C_s определяется путем подбора, исходя из условия наилучшего соответствия аналитической и эмпирической кривых обеспеченности.

2.2. Определение параметров кривой обеспеченности кривой оттока

2.2.1. При наличии данных наблюдений

Определяется среднемноголетнее значение гидрологической величины (норма). Рассчитываются коэффициенты C_v и C_s .

Значение C_v меняется в больших пределах от 0,1 до 1,2. Наименьшее значение в зоне тундры и тайги севера Европейской территории СССР и в Сибири, в среднем 0,15-0,25, наибольшее значение C_v в пустынно-степных районах Казахстана – до 1,2. В горных районах обычно $C_v = 0,2+0,4$.

Количественными критериями для оценки достаточности имеющегося ряда наблюдений за годовым стоком являются $\sigma_Q \leq 5+10\%$; $\sigma_{C_v} \leq 10+15\%$.

Значение C_s определяется по отношению с C_v .

2.2.2. При недостаточности периода наблюдений

Применяется метод аналогий. При этом могут быть использованы следующие способы приведения коэффициента C_V :

- расчет C_V по удлинненному ряду;
- использование для расчета C_V аналитических зависимостей;
- графо-аналитический способ.

По первому способу восстанавливается на период наблюдений на реке-аналоге ряд по уравнению регрессии и определяется C_V и C_S по 2.2.1.

При аналитическом способе расчета используется формула приведения

$$C_{V_N}^p = \frac{\sigma_n^p}{Q_o^p \sqrt{1 - r^2 (1 - \sigma_n^{a^2} / \sigma_N^{a^2})}}$$

где Q_o^p - среднее многолетнее значение расхода воды исследуемой реки за длительный период; N лет;

σ_n^p, σ_n^a - соответственно для исследуемой реки и реки-аналога среднеквадратические отклонения за совместный период n лет;

σ_N^a - среднеквадратическое отклонение расхода реки-аналога за весь период наблюдений, N лет;

r - коэффициент корреляции рядов наблюдения.

Графо-аналитический способ используется, если совместные наблюдения на изучаемой реке и реке-аналоге охватывают 70-80 % от всего ряда и коэффициент корреляции $\geq 0,8$.

$$C_V = b C_{V_N}^a \bar{Q}_a^N / Q_o^h \quad (2.7.)$$

где b – tg угла наклона прямой графика связи одновременных наблюдений;

\bar{Q}_a - норма стока реки-аналога;

Q_o - среднемноголетний расход воды в расчетном створе.

2.2.3. При отсутствии данных о стоке

Коэффициент изменчивости (вариации) годового стока для неизученных рек

$$C_V = 0,78 - 0,29 \lg M_0 - 0,063 \lg (F + 1) - 0,08 \lg (f_{03} + 1), \text{ может}$$

определяться:

по карте изолиний;

по формуле М.Э.Шевелева

$$(2.8)$$

где M_0 – среднемноголетний модуль стока;
 F – площадь водосбора;
 f_{03} – озерность.
 по формуле К.П.Воскресенского

$$C_V = A / (M^{0.4} (F + 1000)^{0.1}), \quad (2.9)$$

где A – параметр, определяемый по рекам-аналогам обратным путем;
 M – среднемноголетний модуль стока, определяемый по карте.

Коэффициент асимметрии для неизученных рек устанавливается по соотношению с C_V по рекам-аналогам. При отсутствии аналогов можно принимать следующие соотношения:

для зоны избыточного и переменного увлажнения (от арктической до лесостепной и степной) $C_S = 2 C_V$;

для зоны недостаточного увлажнения (для сухостепной и пустынной) $C_S = (1,5 + 1,8) C_V$

для эпизодически пересыхающих рек $C_S = 1,5 C_V$;

в районах с интенсивными ливневыми осадками соотношение коэффициентов до 2,5.

2.3. Примеры расчетов обеспеченных расходов

2.3.1. При длительном периоде наблюдений

Задача. Определить годовой сток 10 % обеспеченности реки Сосьва в створе д.Денежкино.

Имеющиеся данные по годовому стоку в створе р. Сосьва – д.Денежкино приведены в табл. 1.2. Получено, что $C_V = 0,366$, $\sigma_Q = 14,2$.

$$\sigma_{C_V} = C_V \sqrt{(1 + C_V^2) / 2n} = 0,37 \sqrt{(1 + 0,37^2) / 244} = 0,042 \text{ или } 11,4 \%$$

Определим репрезентативность (достаточность) ряда.

Таким образом $\sigma_{C_V} = 11,4 \%$ в пределах 10+15 %, ряд достаточен.

Определим обеспеченность имеющихся расходов. Результаты расчетов сведем в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Расчет обеспеченных расходов воды

№№ п/п	Q, м3/с	$\kappa = -\frac{Q}{\sigma}$	P, %	№№ п/п	Q, м3/с	$\kappa = -\frac{Q}{\sigma}$	P, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	96,1	2,53	1,57	23	35,4	0,93	51,1
2	64,1	1,69	3,83	24	35,4	0,93	53,4
3	57,0	1,50	6,08	25	33,4	0,88	55,6

4	57,0	1,50	8,33	26	32,8	0,86	57,9
5	56,2	1,48	10,6	27	31,5	0,83	60,1
6	52,5	1,38	12,8	28	30,5	0,80	62,4
7	50,9	1,34	15,1	29	30,5	0,80	64,6
8	50,2	1,32	17,3	30	30,2	0,79	66,9
9	49,6	1,30	19,6	31	30,2	0,79	69,1
10	46,4	1,22	21,8	32	30,1	0,79	71,4
11	45,0	1,18	24,1	33	29,6	0,78	73,6
12	43,1	1,13	26,4	34	28,6	0,75	75,9
13	41,5	1,09	28,6	35	28,3	0,74	78,1
14	40,9	1,08	30,8	36	27,0	0,71	80,4
15	40,5	1,06	33,1	37	25,1	0,66	82,6
16	40,4	1,06	35,4	38	25,0	0,66	84,9
17	39,9	1,05	37,6	39	24,7	0,65	87,2
18	38,0	1,00	39,9	40	24,1	0,63	89,4
19	38,0	1,00	42,1	41	22,4	0,59	91,7
20	37,0	0,97	44,4	42	22,1	0,58	93,9
21	35,9	0,94	46,6	43	21,2	0,56	96,2
22	35,7	0,94	48,9	44	18,3	0,48	98,4

Вид кривой обеспеченности представлен на рис. 2.2.

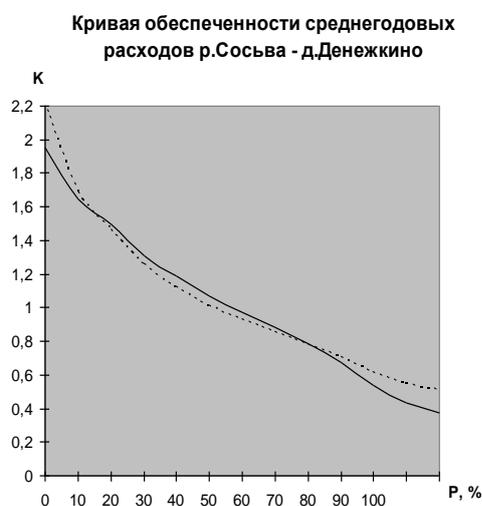


Рис.2.2

I – теоретическая кривая при $C_s = C_v$; 2 – теоретическая кривая при $C_s = 4 C_v$
; · - экспериментальные точки

Коэффициент вариации методом моментов определен в 1.2.1, как

$$C_v = \sqrt{\sum (K_i - 1)^2 / (n - 1)} = \sqrt{5,7665 / 43} = 0,37.$$

Определение C_V методом наибольшего правдоподобия возможно с $C_V > 0,4$.

Коэффициент C_S определим методом подбора, построив теоретические кривые с различным соотношением C_S / C_V .

Для построения кривых обеспеченности воспользуемся таблицами ординат кривых трехпараметрического гамма-распределения (Приложение 4). Так как в таблицах не даны значения ординаты при $C_V = 0,37$, определим их интерполяцией $K_{0,3} + \frac{K_{0,4} - K_{0,3}}{2}$. Полученные значения сведем в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Ординаты кривой обеспеченности с $C_V=0,37$ и различным коэффициентом асимметрии

P, %	Коэффициент асимметрии				
	C_V	$1,5C_V$	$2C_V$	$3C_V$	$4C_V$
1	1,95	2,00	2,06	2,15	2,22
5	1,65	1,66	1,68	1,69	1,69
10	1,50	1,50	1,50	1,48	1,47
20	1,31	1,30	1,29	1,27	1,26
30	1,19	1,17	1,18	1,13	1,12
40	1,07	1,07	1,04	1,03	1,01
50	0,976	0,964	0,927	0,939	0,93
60	0,882	0,873	0,866	0,857	0,853
70	0,784	0,780	0,779	0,777	0,779
80	0,676	0,679	0,683	0,693	0,703
90	0,537	0,552	0,564	0,591	0,612
95	0,434	0,458	0,483	0,517	0,547
97	0,374	0,404	0,430	0,474	0,510

Построенные кривые обеспеченности (рис. 2.2) при условии, что $C_S = C_V$ (кривая 1) и $C_S = 4 C_V$ (кривая 2), наложенные на экспериментальные точки, показывают, что натурные данные с наибольшей теснотой связи аппроксимируется кривой 2. Отсюда следует, что годовой сток р.Сосьва – д.Денежкино описывается кривой обеспеченности с параметрами: $\bar{Q} = 38,0 \text{ м}^3 / \text{с}$, $C_V = 0,37$, $C_S = 1,48$. Тогда единичная ордината 10 % обеспеченности из таблиц

Крицкого-Менкэля $K = 1,47$, а среднегодовой расход воды 10 % обеспеченности $Q_{10\%} = 1,47 * 38,0 = 55,9 \text{ м}^3 / \text{с}$.

2.3.2. При недостаточном периоде наблюдений

Задача. Определить среднегодовой расход воды 95 % обеспеченности в створе р.Каква – д.Полутовка. Имеющиеся данные по годовому стоку приведены в 1.2.2.

Определим репрезентативность имеющегося ряда, для которого определено, что $C_V = 0,28$, $\sigma_a = 3,79 \text{ м}^3 / \text{с}$, $\bar{Q} = 12,4 \text{ м}^3 / \text{с}$, $n = 10$

$$\sigma_{C_V} = C_V \sqrt{(1 + C_V^2) / 2n} = 0,28 \sqrt{(1 + 0,28^2) / 2 * 10} = 0,071$$

или 25,4 %. Но так как 25,4 % > 10+15 %, ряд является недостаточным. Построим кривую обеспеченности методом аналогии разными способами. Из 1.2.2 известно, что аналогом створа р.Каква – д.Полутовка может быть створ р.Сосьва – д.Денежкино.

Расчет C_V по удлинённому ряду предполагает восстановление ряда по уравнению регрессии

$Q = 0,31Q_a + 1,82$ и далее как в 2.3.1. При этом $C_S = C_S^a$. Удлинённый ряд (ранжированный) представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Расчет обеспеченных расходов воды в створе р.Каква – д.Полутовка

№№ п/п	Q, м ³ /с	$K = Q / \bar{Q}$	P, %	№№ п/п	Q, м ³ /с	$K = Q / \bar{Q}$	P, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	31,6	2,37	1,57	23	11,77	0,88	51,1
2	20,5	1,54	3,83	24	11,7	0,88	53,4
3	19,5	1,46	6,08	25	11,6	0,87	55,6
4	19,3	1,45	8,33	26	11,5	0,86	57,9
5	18,3	1,37	10,6	27	11,3	0,85	60,1
6	18,0	1,35	12,8	28	11,3	0,85	62,4
7	17,4	1,31	15,1	29	11,2	0,84	64,6
8	17,2	1,29	17,3	30	11,2	0,84	66,9
9	16,4	1,23	19,6	31	11,0	0,83	69,1
10	16,2	1,22	21,8	32	11,0	0,83	71,4
11	15,8	1,19	24,1	33	10,7	0,81	73,6
12	15,2	1,14	26,4	34	10,6	0,79	75,9
13	14,7	1,11	28,6	35	9,98	0,75	78,1
14	14,5	1,09	30,8	36	9,60	0,72	80,4
15	14,3	1,07	33,1	37	9,57	0,72	82,6
16	14,2	1,06	35,4	38	9,48	0,71	84,9
17	13,6	1,02	37,6	39	9,29	0,69	87,2
18	13,6	1,02	39,9	40	9,01	0,68	89,4
19	13,4	1,00	42,1	41	8,76	0,65	91,7
20	13,2	0,99	44,4	42	8,67	0,65	93,9
21	12,8	0,96	46,6	43	8,39	0,63	96,2
22	12,0	0,90	48,9	44	7,49	0,56	98,4

Коэффициент вариации методом моментов определим по формуле

$$C_V = \sqrt{\sum (K_i - 1)^2 / (n - 1)} = \sqrt{4,74 / 43} = 0,333. \quad (2.2)$$

Использование аналитических зависимостей для расчета коэффициента вариации дает следующие значение. Из 1.2.3 известно, что $n = 10$ лет, а $N = 44$ года. Если обозначить значения переменных исследуемой реки индексом "р", а реки-аналога индексом "а", то из 1.2.3:

$\bar{Q}_n^p = 13,2 \text{ м}^3/\text{с}; \bar{Q}_N^p = 12,6 \text{ м}^3/\text{с}; \bar{Q}_N^a = 41,0 \text{ м}^3/\text{с}; \sigma_{Q_n^p} = 12,2 \text{ м}^3/\text{с}; \sigma_{Q_N^p} = 14,2 \text{ м}^3/\text{с}$, коэффициент корреляции связи расходов реки и реки-аналога

$r = 0,9993$. Тогда

$$C_{V_N}^p = 3,79 / (12,6 \sqrt{1 - 0,9993^2 (1 - 12,2^2 / 14,2^2)}) = 0,35.$$

Так как коэффициент корреляции годовых расходов расходов в расчетном створе и створе аналоге близок к 1, то есть связь расходов имеет линейный характер, можно использовать графоаналитический способ определения C_V . График связи расходов приведен на рис. 2.3. Из графика $b = 3,12$, $a = C_V = b C_{V_N}^a Q^a / Q_0 = 3,12 \cdot 0,37 \cdot 38,0 / 13,3 = 0,33$.

Таким образом, коэффициенты вариации, определенные разными способами, незначительно отличаются друг от друга. Среднее значение $C_V = 0,34$.

Связь теоретической кривой обеспеченности с характеристиками $C_V = 0,34$ и $C_3 = 4C_V$ рассчитанных по уравнению регрессии данных о стоке исследуемой реки приведена на рис. 2.4. Отсюда среднегодовой расход воды года 95% обеспеченности р.Каквы в створе д.Полутовка равен $Q_{95\%} = 0,574 \cdot 12,6 = 7,23, \text{ м}^3/\text{с}$.

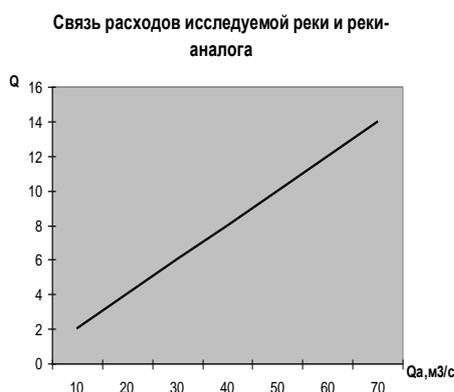


Рис.2.3.

Для расчета обеспеченных расходов по удлиненному ряду можно воспользоваться программой "Обеспеченность", реализованной на микроЭВМ "Электроника ДЗ-28"

2.3.3. При отсутствии наблюдений

Задача. Определить среднегодовой расход воды 50 % обеспеченности в створе р.Полуночная – д.Павлово. Площадь водосбора 125 км², среднемноголетний модуль стока 2,2 л/с*км². Озер в бассейне реки нет.

Определим C_V по формуле М.Э.Шевелева

$$C_V = 0,78 - 0,29 \lg M_0 - 0,063 \lg(F+1) - 0,08 \lg(f_{03}+1) =$$

$$= 0,78 - 0,29 \lg 2,2 - 0,063 \lg(125+1) - 0,08 \lg(0+1) = 0,55 ;$$

$$C_S = C_V.$$

Из таблиц Крицкого-Менкеля (приложение 4) найдем единичную ординату, соответствующую 50 % обеспеченности.

$$K_{50\%} = 0,918 - \frac{0,918 - 0,886}{10} * 5 = 0,902.$$

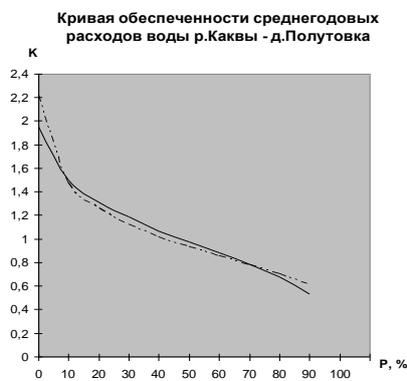


Рис.2.4

1-эмпирическая кривая; 2—теоретическая кривая

Среднегодовой расход реки в створе равен

$$Q_0 = \frac{F * M_0}{1000} = \frac{125 * 2.2}{1000} = 0.275 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Тогда, среднегодовой расход воды 50% обеспеченности равен

$$Q_{50\%} = Q_0 K_{50\%} = 0.275 * 0.905 = 0.248 \text{ м}^3/\text{с}$$

2.4. Задания для самостоятельной работы

Решение варианта, определенного преподавателем, предполагает использование одного из описанных способов построения кривой обеспеченности по аргументированному выбору студента. Отчет по работе должен содержать описание принятого метода расчета, кривую обеспеченности гидрологической характеристики с экспериментальными и теоретическими точками и определение гидрологической характеристики заданных обеспеченностей.

Характеристика створов приведена на рис.1.1. Исходные данные для расчетов приведены в разделе 1.3 Задания по вариантам приведены в табл.2.6. Обозначения те же, что и в разделе 1.

Таблица 2.6.

Варианты заданий для самостоятельной работы.

Номер варианта	Исходная Гидрологическая характеристика	Номер раздела с исходными данными	% обеспеченности
1	Расход воды	1.3.1	1, 50, 95
2	"-	1.3.2	5, 75, 95
3	"-	1.3.3	10, 50, 95
4	"-	1.3.8	5, 75, 90
5	"-	1.3.9	10, 75, 90
6	"-	1.3.10	1, 20, 75
7	"-	1.3.11	10, 50, 90
8	"-	1.3.12	5, 50, 95
9	"-	1.3.13	1, 20, 80
10	"-	1.3.14	5, 50, 75
11	"-	1.3.15	0,1, 20, 90
12	"-	1.3.16	1, 20, 95

13	-"	1.3.17	5, 50, 99
14	-"	1.3.19	5, 40, 95
15	-"	1.3.20	10, 30, 80
16	-"	1.3.1	1, 20, 75
17	-"	1.3.3	10, 60, 95
18	-"	1.3.8	80, 95, 99
19	-"	1.3.11	1, 20, 50
20	-"	1.3.16	20, 60, 80
21	Слой стока	1.3.4	1, 5, 10
22	-"	1.3.5	0,1, 1, 5
23	-"	1.3.6	1, 5, 10
24	-"	1.3.7	0,1, 1, 5
25	-"	1.3.18	0,1 5, 10
26	-"	1.3.4	5, 10, 25
27	-"	1.3.5	1, 10, 25
28	-"	1.3.6	3, 5, 10
29	-"	1.3.5	1, 10, 25
30	-"	1.3.6	3, 5, 10
31	Модуль стока	1.3.7	0,1, 5, 1
32	-"	1.3.18	0,1, 5, 10
33	-"	1.3.8	1, 3, 10
34	-"	1.3.9	3, 10, 25
35	-"	1.3.11	0,1, 1, 5
36	-"	1.3.19	1, 5, 10
37	-"	1.3.8	5, 10, 20
38	-"	1.3.9	5, 20, 25
39	-"	1.3.11	1, 5, 90
40	-"	1.3.19	5, 10, 70
41	-"	1.3.8	5, 10, 75
42	-"	1.3.9	1, 5, 95

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. СНиП 2.01.14-83. Определение расчетных гидрологических характеристик /Госстрой СССР. – М. :Стройиздат, 1985. – 36 с.
2. Руководство по определению расчетных гидрологических характеристик /ГГИ. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 111 с.
3. Владимиров А.М. Гидрологические расчеты. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. 385 с.
4. Крицкий С.Н., Менкель М.Ф. Гидрологические основы управления речным стоком. – М.: Наука, 1981. – 255 с.
5. Вахрамеев И.И., Бабенина Т.П., Часс С.И. Гидротехника в торфяной и горнорудной промышленности. Учебное пособие для вузов.
6. Указания по определению расчетных гидрологических характеристик (СНиП 435-72) /Госстрой СССР. – Л.:Гидрометеиздат, 1972. – 19 с.

Ординаты кривых трехпараметрического гамма-распределения

1. $C_s = C_v$

P, %	Коэффициент изменчивости C_v									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0,1	1,32	1,67	2,03	2,40	2,77	3,13	3,48	3,82	4,13	4,42
1	1,24	1,49	1,76	2,03	2,30	2,59	2,88	3,16	3,46	3,75
5	1,17	1,34	1,52	1,70	1,90	2,10	2,30	2,53	2,76	3,02
10	1,13	1,26	1,40	1,54	1,68	1,83	2,00	2,16	2,35	2,55
20	1,08	1,17	1,25	1,34	1,42	1,51	1,60	1,70	1,80	1,90
30	1,05	1,10	1,15	1,20	1,24	1,29	1,33	1,37	1,39	1,40
40	1,02	1,04	1,06	1,08	1,09	1,10	1,10	1,08	1,05	0,995
50	0,998	0,993	0,985	0,972	0,954	0,928	0,891	0,836	0,76	0,665
60	0,973	0,943	0,909	0,870	0,824	0,768	0,698	0,613	0,51	0,406
70	0,946	0,890	0,830	0,764	0,692	0,609	0,515	0,413	0,309	0,22
80	0,915	0,829	0,740	0,648	0,549	0,445	0,338	0,237	0,151	0,09
95	0,838	0,683	0,533	0,392	0,263	0,157	0,081	0,036	0,013	0,00
99	0,775	0,568	0,383	0,229	0,115	0,047	0,015	0,004	0,001	0,00

2. $C_s = 2C_v$

P, %	Коэффициент изменчивости C_v									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0,1	1,34	1,73	2,19	2,70	3,27	3,87	4,56	5,30	6,08	6,81
1	1,25	1,52	1,82	2,16	2,51	2,89	3,29	3,71	4,15	4,60
5	1,17	1,36	1,54	1,74	1,94	2,15	2,36	2,57	2,78	3,00
10	1,13	1,26	1,40	1,54	1,67	1,80	1,94	2,06	2,19	2,30
20	1,08	1,16	1,24	1,31	1,38	1,44	1,50	1,54	1,58	1,61
30	1,05	1,09	1,13	1,16	1,19	1,21	1,22	1,22	1,22	1,20
40	1,02	1,04	1,05	1,05	1,04	1,03	1,01	0,984	0,995	0,916
50	0,997	0,986	0,97	0,948	0,918	0,886	0,846	0,800	0,748	0,693
60	0,972	0,938	0,898	0,852	0,803	0,748	0,692	0,632	0,568	0,511
70	0,945	0,886	0,823	0,760	0,691	0,622	0,552	0,488	0,424	0,357
80	0,915	0,830	0,745	0,656	0,574	0,496	0,419	0,352	0,280	0,223
90	0,874	0,754	0,640	0,532	0,436	0,352	0,272	0,208	0,154	0,105
95	0,842	0,696	0,565	0,448	0,342	0,256	0,181	0,120	0,082	0,051
99	0,782	0,594	0,436	0,304	0,206	0,130	0,076	0,040	0,019	0,010

3. $C_s = 3C_v$

P, %	Коэффициент изменчивости C_v									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0,1	1,36	1,81	2,35	3,01	3,74	4,56	5,44	6,38	7,37	8,41
1	1,25	1,55	1,90	2,26	2,66	3,07	3,50	3,96	4,41	4,87
5	1,17	1,36	1,55	1,75	1,95	2,14	2,34	2,52	2,70	2,88
10	1,13	1,26	1,40	1,52	1,65	1,76	1,87	1,97	2,06	2,15
20	1,08	1,16	1,23	1,29	1,34	1,38	1,42	1,45	1,47	1,49
30	1,07	1,12	1,17	1,21	1,24	1,26	1,28	1,28	1,29	1,29
40	1,02	1,03	1,03	1,01	1,01	1,00	0,972	0,946	0,915	0,883

50	0,997	0,981	0,959	0,930	0,898	0,862	0,823	0,783	0,741	0,699
60	0,972	0,933	0,890	0,843	0,794	0,745	0,695	0,646	0,597	0,549
70	0,945	0,884	0,882	0,758	0,696	0,636	0,578	0,523	0,471	0,422
80	0,915	0,830	0,748	0,669	0,596	0,528	0,465	0,407	0,354	0,306
90	0,876	0,761	0,656	0,563	0,479	0,406	0,341	0,284	0,235	0,193
95	0,844	0,708	0,588	0,487	0,400	0,326	0,263	0,210	0,166	0,129
99	0,786	0,618	0,484	0,369	0,283	0,213	0,158	0,116	0,083	0,058

4. $C_s = 4C_v$

P, %	Коэффициент изменчивости C_v									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0,1	1,38	1,88	2,53	3,29	4,15	5,07	6,05	7,08	8,15	9,26
1	1,25	1,58	1,94	2,34	2,75	3,17	3,59	4,03	4,47	4,91
5	1,17	1,36	1,56	1,75	1,94	2,12	2,29	2,46	2,62	2,78
10	1,13	1,26	1,39	1,51	1,62	1,72	1,81	1,90	1,98	2,05
20	1,08	1,15	1,22	1,27	1,31	1,34	1,37	1,40	1,41	1,42
30	1,05	1,08	1,11	1,12	1,13	1,13	1,13	1,12	1,11	1,10
40	1,02	1,02	1,02	1,01	0,996	0,976	0,954	0,929	0,902	0,873
50	0,997	0,976	0,95	0,920	0,888	0,853	0,818	0,781	0,744	0,707
60	0,972	0,929	0,885	0,839	0,793	0,747	0,702	0,658	0,614	0,572
70	0,945	0,883	0,821	0,761	0,704	0,649	0,597	0,548	0,505	0,457
80	0,915	0,832	0,754	0,681	0,614	0,553	0,496	0,443	0,395	0,351
90	0,877	0,767	0,671	0,586	0,511	0,444	0,384	0,331	0,284	0,243
95	0,846	0,719	0,611	0,519	0,440	0,372	0,312	0,261	0,217	0,180
99	0,790	0,638	0,516	0,417	0,336	0,269	0,214	0,168	0,132	0,102

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ОП.09 ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

Специальность

20.02.01 Экологическая безопасность природных комплексов

Направленность:

**Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов
программа подготовки специалистов среднего звена**

формы обучения: очная
на базе основного общего образования

год набора: 2023

Одобрена на заседании кафедры

Природообустройства и водопользования

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Гревцев Н.В.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Рассмотрена методической комиссией Инженерно-экономического факультета

(название факультета)

Председатель

(подпись)

Мочалова Л.А.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 13.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ ОП.09 ПРАВОВЫЕ ОСНОВЫ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

1. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Самостоятельная работа студентов является одной из важнейших составляющих образовательного процесса. Независимо от полученной профессии и характера работы любой начинающий специалист должен обладать фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности своего профиля, опытом творческой и исследовательской деятельности по решению новых проблем, опытом социально-оценочной деятельности.

Основным принципом организации самостоятельной работы студентов является комплексный подход, направленный на формирование навыков репродуктивной и творческой деятельности студента в аудитории, при внеаудиторных контактах с преподавателем на консультациях и домашней подготовке.

Самостоятельная работа – это планируемая работа студентов, выполняемая по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия. Предназначение самостоятельной работы:

- для усвоения материала дисциплины,
- для формирования навыков самостоятельной работы в учебной, научной, профессиональной деятельности,
- для приобретения способности принимать на себя ответственность, самостоятельно решать проблему, находить конструктивные решения и т. д.

Самостоятельная работа способствует:

- углублению и расширению знаний;
- формированию интереса к познавательной деятельности;
- овладению приемами процесса познания;
- развитию познавательных способностей.

Основная цель самостоятельной работы студентов состоит в овладении фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности по профилю, опытом творческой, исследовательской деятельности.

Задачами самостоятельной работы студентов являются:

- развитие способности работать самостоятельно, формирование самостоятельности мышления и принятия решений.
- развитие активности и познавательных способностей студентов, развитие исследовательских умений
- стимулирование самообразования и самовоспитания
- развитие способности планировать и распределять свое время. Кроме того, самостоятельная работа неразрывно связана с формированием компетенций в процессе изучения дисциплины:
 - выбирать способы решения задач профессиональной деятельности применительно к различным контекстам (ОК 01);
 - проявлять гражданско-патриотическую позицию, демонстрировать осознанное поведение на основе общечеловеческих ценностей, в том числе, с учетом гармонизации межнациональных и межрелигиозных отношений, применять стандарты антикоррупционного поведения (ОК 06).

2 ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И ОБОСНОВАНИЕ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА САМОСТОЯТЕЛЬНУЮ РАБОТУ ОБУЧАЮЩИХСЯ

2.1 Обоснование затрат времени на самостоятельную работу обучающихся

Суммарный объем часов на СРО составляет 12 час.

№ п/п	Виды самостоятельной работы	Единица измерения	Норма времени, час	Расчетная трудоемкость СРО по нормам, час.	Принятая трудоемкость СРО, час.
1	Повторение материала лекций	1 час	0,1-4,0	$0,5 \times 4 = 2$	2
3	Ответы на вопросы для самопроверки (самоконтроля)	1 тема	0,3-0,5	$0,5 \times 10$	3
5	Подготовка доклада	1 доклад	2,0	$2,0 \times 1 = 2$	2
6	Подготовка к дискуссии, круглому столу	1 занятие	1,0-4,0	$1,0 \times 1 = 1$	1
8	Подготовка к зачету	1 тест по теме	0,1-0,5	$0,4 \times 10 = 4$	4
	Итого:				12

Форма контроля самостоятельной работы студентов – проверка на практическом занятии, тест, доклад с презентацией, зачет

Подготовка к практическим занятиям, устному опросу, письменному тестированию

В процессе подготовки к практическим занятиям, устному опросу, контрольной работе, письменному тестированию студентам необходимо обратить особое внимание на самостоятельное изучение рекомендованной учебно-методической (а также научной и популярной) литературы. Самостоятельная работа с учебниками, учебными пособиями, научной, справочной и популярной литературой, материалами периодических изданий и Интернета, статистическими данными является наиболее эффективным методом получения знаний, позволяет значительно активизировать процесс овладения информацией, способствует более глубокому усвоению изучаемого материала, формирует у студентов свое отношение к конкретной проблеме. Более глубокому раскрытию вопросов способствует знакомство с дополнительной литературой, рекомендованной преподавателем по каждой теме семинарского или практического занятия, что позволяет студентам проявить свою индивидуальность в рамках выступления на данных занятиях, выявить широкий спектр мнений по изучаемой проблеме.

2.2. Подготовка к устному опросу

Подготовку к устному опросу по разделу дисциплины нужно начать с ознакомления с содержанием раздела. Тщательное продумывание и изучение вопросов раздела основывается на проработке текущего материала лекции, а затем изучения обязательной и дополнительной литературы, рекомендованную к данной теме. Все новые понятия по изучаемой теме необходимо выучить наизусть и внести в глоссарий, который целесообразно вести с самого начала изучения курса.

Перечень разделов (тем) дисциплины для подготовки к опросу

Тема 6

1. Что такое труд и какова его роль в обществе?
2. Дайте понятие и соотношение технической и общественной организации труда.
3. В чем различие самостоятельного и несамостоятельного

(наемного) труда?

4. Какие общественные отношения составляют предмет трудового права?
5. В чем отличие предмета трудового права от сферы действия трудового права?
6. Чем отличаются трудовые отношения от отношений, непосредственно связанных с трудовыми?
7. В чем заключаются особенности метода трудового права?
8. Какие структурные элементы входят в систему трудового права?
9. Как соотносятся система трудового права и система трудового законодательства?
10. Понятие, значение и система принципов правового регулирования труда.
11. Основные принципы российского трудового права.
12. Понятие источников (формы) трудового права. Соотношение трудового права и трудового законодательства.
13. Классификация источников трудового права.
14. Локальные нормативные правовые акты: понятие, виды, способы разработки и принятия.
15. Принципы действия законодательства о труде по юридической силе, во времени и по кругу лиц.

Оценка за ответ при опросе определяется простым суммированием баллов:

<i>Критерии оценки ответа на вопрос</i>	<i>Количество баллов</i>
Правильность ответа	1
Всесторонность и глубина ответа (полнота)	1
Наличие выводов	1
Соблюдение норм литературной речи	1
Владение профессиональной лексикой	1
Итого	5

5 баллов (90-100%) - оценка «отлично»

4 балла (70-89%) - оценка «хорошо»

3 балла (50-69%) - оценка «удовлетворительно»

0-2 балла (0-49%) - оценка «неудовлетворительно»

2.3. Подготовка доклада с презентацией

Методические рекомендации:

1. Подготовка презентации.

Презентация, это демонстрация возможности студента и его способности организации в наглядной форме основных положений доклада в соответствии с современными требованиями и с использованием современных информационных технологий. Презентация выполняется в программе PowerPoint.

Подготовка презентации предполагает следующие пошаговые действия:

1. Подготовка доклада.
2. Разработка структуры презентации
3. Создание презентации в Power Point
4. Репетиция доклада с использованием презентации

Презентация должна полностью соответствовать тексту доклада. В первую очередь необходимо составить сам текст доклада, во вторую очередь - создать презентацию.

Очередность слайдов должна четко соответствовать структуре в доклада. Не планируйте в процессе доклада возвращаться к предыдущим слайдам или перелистывать их вперед, это усложнит процесс и может сбить ход ваших рассуждений.

Не пытайтесь отразить в презентации весь текст доклада! Слайды должны демонстрировать лишь основные положения доклада. Слайды не должны быть перегружены графической и текстовой информацией, различными эффектами анимации.

Презентация должна состоять из 10-20 слайдов.

Дизайн слайдов.

Оформление слайдов не должно отвлекать внимание от защищаемого – это всего лишь вспомогательный материал.

Дизайн должен быть единый. Текст должен быть четко виден на фоне и легко мог быть прочитан. Лучшее сочетание: белый фон, черный текст. Рекомендуется использовать один вид шрифта, простой печатный черного или темно-синего цвета, вместо экзотических и витиеватых шрифтов. Лучше использовать одну цветовую гамму во всей презентации, а не различные стили для каждого слайда.

Особое внимание к деталям.

Каждый элемент должен быть тщательно подготовлен: все рисунки и фотографии очищены от лишних надписей.

Текстовые объекты.

Оптимальное число строк на слайде—от 6 до 11. Перегруженность и мелкий шрифт тяжелы для восприятия.

Пункты перечней должны быть выполнены короткими фразами, оптимально — одна строка, максимум—две. Шрифт для заголовков 24 -34 пункта; для информационного текста 18-22 пункта; для надписей – обозначений в рисунках на объектах не ниже 12 пункта.

Рекомендуется цветом или жирным шрифтом выделять те их ключевые фрагменты, на которых Вы останавливаетесь при обсуждении.

В презентации желательны чертежи, рисунки, схемы и другой графический материал, иллюстрирующий основные положения доклада.

Оформление таблиц и рисунков.

Таблицы и рисунки должны иметь названия и порядковую нумерацию. Нумерация таблиц и рисунков должна быть сквозной в презентации.

Порядковый номер таблицы и название таблицы проставляются выше таблицы. Порядковый номер рисунка и его название проставляются под рисунком.

Структура выступления

Вступление должно содержать: название, сообщение основной идеи, современную оценку предмета изложения, краткое перечисление рассматриваемых вопросов, живую интересную форму изложения, акцентирование внимания на важных моментах, оригинальность подхода.

Основная часть, в которой выступающий должен глубоко раскрыть суть затронутой темы, обычно строится по принципу отчета. Задача основной части – представить достаточно данных для того, чтобы слушатели заинтересовались темой и захотели ознакомиться с материалами. При этом логическая структура теоретического блока не должны даваться без наглядных пособий, аудио-визуальных и визуальных материалов.

Заключение – ясное, четкое обобщение и краткие выводы.

Примерная тематика докладов с презентацией:

1. Предмет и метод российского трудового права.
2. Основные принципы трудового права.
3. Источники трудового права.
4. Система правоотношений в трудовом праве.
5. Трудовое правоотношение: субъекты и содержание.

6. Основания возникновения трудовых правоотношений.
7. Социальное партнерство в сфере труда.
8. Представители работников и работодателей.
9. Участие работников в управлении организацией.
10. Значение коллективно-договорного регулирования социально-трудовых отношений.
11. Коллективный договор в Российской Федерации: понятие, стороны, порядок заключения и действия.
12. Понятие и виды соглашений, их значение и сфера действия.
13. Право на объединение в профессиональные союзы, их защитная функция, права и гарантии деятельности.
14. Понятие занятости и содействие в обеспечении занятости и трудоустройства, правовой статус безработного.
15. Значение и общая характеристика трудового договора: понятие, стороны, содержание, порядок заключения.
16. Срочный трудовой договор и сфера его применения.
17. Переводы по трудовому праву и изменение определенных условий трудового договора.
18. Основания прекращения трудового договора и их классификация.
19. Порядок расторжения трудового договора по инициативе работодателя.
20. Защита персональных данных работников.
21. Право на отдых работников и его гарантии.
22. Право работников на ежегодный оплачиваемый отпуск и порядок его использования.
23. Правовое регулирование рабочего времени: понятие, виды и работа за пределами нормальной продолжительности.
24. Режим и учет рабочего времени.
25. Понятие и методы правового регулирования заработной платы.
26. Право работников на оплату труда и основные государственные гарантии по оплате труда работников.
27. Тарифная система заработной платы и ее элементы.
28. Системы заработной платы и формы материального стимулирования труда.
29. Нормирование труда.
30. Гарантии и компенсации.
31. Гарантийные и компенсационные выплаты.
32. Дисциплина труда и правовое регулирование внутреннего трудового распорядка. Основные обязанности работников и работодателя.
33. Дисциплинарная ответственность работников и ее виды. Порядок привлечения к дисциплинарной ответственности.
34. Материальная ответственность сторон трудового договора.
35. Материальная ответственность работодателя перед работником.
36. Материальная ответственность работника: пределы материальной ответственности, полная материальная ответственность.
37. Определение размера и порядок возмещения ущерба, причиненного имуществу работодателя.
38. Право работника на охрану труда и его гарантии.
39. Особенности регулирования труда женщин и лиц с семейными обязанностями.
40. Особенности регулирования труда работников в возрасте до восемнадцати лет.
41. Особенности регулирования труда руководителя организации в соответствии с новым трудовым законодательством.
42. Особенности регулирования труда работников, работающих у работодателей — физических лиц.
43. Особенности регулирования труда лиц, работающих по совместительству.

44. Особенности регулирования труда отдельных категорий работников (по выбору студентов).
45. Защита трудовых прав работников и ее способы: государственный надзор и контроль за соблюдением трудового законодательства, профсоюзный контроль и самозащита работниками трудовых прав.
46. Трудовые споры: понятие, виды и причины их возникновения. Общая характеристика порядка рассмотрения индивидуальных трудовых споров в Комиссии по трудовым спорам.
47. Особенности судебного порядка рассмотрения индивидуальных трудовых споров.
48. Коллективные трудовые споры и порядок их разрешения.

<i>Критерии оценивания доклада</i>	<i>Количество баллов</i>
правильность представления материала	0-1
всесторонность и глубина ответа (полнота)	0-1
наличие выводов	0-1
эстетическое оформление презентации	0-1
умение отвечать на вопросы	0-1
Итого	0-5

- 4,5-5 баллов (90-100%) - оценка «отлично»
- 3,5-4,0 балла (70-80%) - оценка «хорошо»
- 2,5-3,0 балла (50-60%) - оценка «удовлетворительно»
- 0-2,0 балла (0-40%) - оценка «неудовлетворительно»

2.4. Подготовка к зачету

Зачет по дисциплине проводится в письменной форме по билетам. Билет включает 2 теоретических вопроса.

Ознакомление обучающихся с процедурой и алгоритмом оценивания (в течение первой недели начала изучения профессионального модуля).

Проведение предварительных консультаций.

Сообщение результатов оценивания обучающимся.

Оформление необходимой документации.

Зачет – форма контроля промежуточной аттестации, в результате которого обучающийся получает оценку «зачтено», «не зачтено».

Зачет проводится по расписанию.

Цель зачета – завершить курс изучения дисциплины, проверить сложившуюся у обучающегося систему знаний, понятий, отметить степень полученных знаний, определить сформированность компетенций.

Для того чтобы быть уверенным в зачете, необходимо ответы на наиболее трудные, с точки зрения обучающегося, вопросы подготовить заранее и тезисно записать. Запись включает дополнительные ресурсы памяти.

К зачету необходимо начинать готовиться с первой лекции, практического (семинарского) занятия, так как материал, набираемый памятью постепенно, неоднократно подвергавшийся обсуждению, образует качественные знания, формирует необходимые компетенции.

При подготовке к зачёту следует пользоваться конспектами лекций, учебниками, законодательством, интернет-ресурсами.

Теоретические вопросы для подготовки к зачету

1. Понятие права.
2. Роль права в жизни общества.
3. Способы и методы правового регулирования общественных отношений.
4. Понятие нормы права.
5. Логическая структура юридической нормы.
6. Источники права.
7. Система права. Отрасли российского права.
8. Понятие и классификация юридических фактов.
9. Понятие правоотношения.
10. Субъекты правоотношений. Понятие правоспособности и дееспособности субъектов.
11. Объекты правоотношений.
12. Содержание правоотношений.
13. Понятие и предмет трудового права. Сфера действия норм трудового права.
14. Метод трудового права и его особенности.
15. Цели, задачи и функции трудового права.
16. Понятие и принципы трудового права.
17. Принципы запрещения дискриминации и принудительного труда (понятие и содержание).
18. Источники трудового права России, их специфика и классификация. Действие актов законодательства о труде по юридической силе и во времени.
19. Локальные нормативные акты: понятие, виды, порядок их разработки и принятия.
20. Работник как субъект трудового права. Правосубъектность работника. Понятие и значение трудоспособности.
21. Основные трудовые права и обязанности работника.
22. Работодатель как субъект трудового права. Виды работодателей. Правосубъектность работодателя.
23. Основные трудовые права и обязанности работодателя.
24. Профсоюз как субъект трудового права. Права профсоюзов (классификация). Полномочия профсоюза по защите прав и законных интересов работников.
25. Трудовое правоотношение: понятие, содержание, особенности.
26. Общая характеристика оснований возникновения, изменения и прекращения трудового правоотношения.
27. Понятие и классификация трудовых договоров.
28. Содержание (условия) трудового договора.
29. Понятие и виды трудовой функции работника, ее значение как одного из обязательных условий трудового договора.
30. Порядок заключения трудового договора. Аннулирование трудового договора. Оформление приема на работу.
31. Документы, предоставляемые работниками при заключении трудового договора. Трудовая книжка и правила ее ведения.
32. Правовое регулирование трудового договора, заключенного на определенный срок.
33. Понятие, порядок установления и юридические последствия испытания при приеме на работу.
34. Изменение трудового договора в связи с изменением организационных или модификацией технологических условий труда. Отстранение от работы.
35. Понятие, виды и правовые нормативы рабочего времени. Сокращенное и неполное рабочее время.
36. Понятие режима рабочего времени и его виды. Учет рабочего времени.

37. Понятие и виды времени отдыха. Правовое регулирование работы в выходные и нерабочие праздничные дни.
38. Понятие, правовые признаки и виды отпусков, их продолжительность.
39. Оплачиваемые социальные (целевые) отпуска. Отпуск без сохранения заработной платы.
40. Коллективный трудовой спор (понятие, стороны, содержание).
41. Порядок разрешения коллективных трудовых споров в примирительной комиссии, с участием посредника и в трудовом арбитраже.
42. Способы защиты трудовых прав (виды, общая характеристика).
43. Совместительство и совмещение. Особенности трудового договора при работе по совместительству
44. Понятие и виды дисциплинарной ответственности
45. Материальная ответственность за трудовые правонарушения

3. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНОЙ И ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ, НЕОБХОДИМОЙ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

3.1 Основная литература

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Ахметьянова, З. А. Основы права : учебник / З.А. Ахметьянова, О.В. Воронцова, Н.Р. Вотчель [и др.] ; под ред. И.А. Тарханова, А.Ю. Епихина. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Альфа-М : ИНФРА-М, 2020. - 400 с. - ISBN 978-5-98281-343-5. - Текст : электронный.	Эл. ресурс
2	Волков, А. М. Правовое обеспечение профессиональной деятельности : учебник для среднего профессионального образования / А. М. Волков, Е. А. Лютягина ; под общей редакцией А. М. Волкова. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2019.— 235 с. — (Профессиональное образование).	Эл. ресурс
3	Гуреева, М. А. Правовое обеспечение профессиональной деятельности : учебник / М.А.Гуреева. — Москва : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2020. — 239 с. — (Среднее профессиональное образование).	25

3.2 Дополнительная литература

№ п/п	Наименование	Кол-во экз.
1	Малько, А.В. Правоведение : учебник для среднего профессионального образования / А.В. Малько, В.В. Субочев. — М. : Норма : ИНФРА-М, 2019. — 304 с. — (Ab ovo). - ISBN 978-5-91768-919-7. - Текст : электронный.	Эл. ресурс
2	Матвеев, Р.Ф. Правовое обеспечение профессиональной деятельности : краткий курс / Р.Ф. Матвеев. - 3-е изд., испр. и доп. - Москва : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2020. - 128 с. -(Профессиональное образование). - ISBN 978-5-00091-063-4. - Текст : электронный.	Эл. ресурс
3	Трудовое право: практикум / отв. ред. Г.Г Пашкова, Л.А. Евстигнеева. – Томск : Издательский дом Томского государственного университета, 2020. – 180 с.	Эл. ресурс

3.3 Справочно-библиографические и периодические издания

Современное право электронное издание

<https://dlib.eastview.com/browse/publication/79187>

Трудовые споры. Журнал

3.4 Нормативные правовые акты

1. Конституция Российской Федерации.
2. Декларация Международной организации труда «Об основополагающих принципах и правах в сфере труда».
3. Трудовой кодекс РФ.
4. Гражданский кодекс РФ.

5. Кодекс РФ об административных правонарушениях
6. Федеральный закон РФ от 8 декабря 1995 г. № 10-ФЗ «О профессиональных союзах, их правах и гарантиях деятельности».
7. Федеральный закон РФ от 27 мая 1998 г. № 76-ФЗ «О статусе военнослужащих».
8. Федеральный закон РФ от 27 июля 2004 г. № 79-ФЗ «О государственной гражданской службе Российской Федерации».
9. Федеральный закон РФ от 2 мая 2006 г. № 59-ФЗ «О порядке рассмотрения обращений граждан Российской Федерации».
10. Закон РФ от 19 апреля 1991 г. № 1032-1 «О занятости населения в Российской Федерации».



Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный
университет»

Д. В. Исламгалиев, В. Б. Пяткова

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА

Часть 1

***Учебно-методическое пособие
по разделу дисциплины «Математика»
для студентов очного обучения
среднего профессионального образования
специальности***

20.02.01

Екатеринбург
2022

Министерство науки и высшего образования РФ
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный университет»

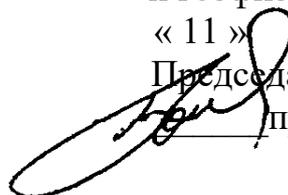
ОДОБРЕНО

методической комиссией
Факультета геологии
и геофизики УГГУ

« 11 » марта 2022 г.

Председатель комиссии

проф. В. И. Бондарев



Д. В. Исламгалиев, В. Б. Пяткова

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА

Часть 1

*Учебно-методическое пособие
по разделу дисциплины «Математика»
для студентов очного обучения
среднего профессионального образования*

И87

Рецензент: Л. А. Стороженко, доцент, канд. г.-м. наук, зав. кафедрой геологии и защиты в чрезвычайных ситуациях УГГУ

Учебно-методическое пособие рассмотрено на заседании
кафедры математики 15.02.2022 г. (протокол № 6)
и рекомендовано для издания в УГГУ

Исламгалиев Д. В., Пяткова В. Б.

И87 ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА. Часть 1: учебно-методическое пособие по разделу дисциплины «Математика» для студентов очного обучения СПО специальности 20.02.04 – «Пожарная безопасность» / Д. В. Исламгалиев, В. Б. Пяткова; Уральский гос. горный ун-т. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2022. – 46 с.

Учебно-методическое пособие предназначено студентам очного обучения среднего профессионального образования специальности

© Исламгалиев Д. В., Пяткова В. Б., 2022
© Уральский государственный
горный университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Комплексные числа	5
1.1. Комплексные числа и их интерпретация.....	5
1.2. Действия над комплексными числами, заданными в алгебраической форме.....	7
1.3. Действия над комплексными числами, заданными в тригонометрической форме.....	8
1.4. Формула Эйлера. Действия над комплексными числами, заданными в показательной форме.....	11
ГЛАВА 2. Матрицы	13
2.1. Действия над матрицами.....	14
2.2. Определители.....	16
2.3. Обратная матрица.....	19
ГЛАВА 3. Системы линейных алгебраических уравнений	21
3.1. Общий вид систем линейных алгебраических уравнений.....	21
3.2. Методы решений неопределенных СЛАУ.....	22
ГЛАВА 4. Векторная алгебра	30
4.1. Основные понятия.....	30
4.2. Скалярное произведение.....	33
4.3. Векторное произведение.....	34
4.4. Смешанное произведение.....	38
Задания для самостоятельного решения по линейной алгебре	40
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	45
ПРИЛОЖЕНИЕ. Значения косинуса и синуса на окружности	46

ВВЕДЕНИЕ

В учебно-методическом пособии представлены основные теоретические сведения, разобраны примеры решения задач по дисциплине «Математика» для студентов СПО специальности 20.02.04 – «Пожарная безопасность» очного обучения.

В учебном пособии содержатся примеры для самостоятельного решения, необходимые для подготовки к экзамену.

ГЛАВА 1

КОМПЛЕКСНЫЕ ЧИСЛА

1.1. Комплексные числа и их интерпретация

Комплексными числами называются числа вида $z = a + bi$, где a и b – действительные числа, i – мнимая единица, определяемая равенством $i = \sqrt{-1}$ или $i^2 = -1$.

Запись комплексного числа в виде $z = a + bi$ называется алгебраической формой записи комплексного числа. Действительное число a называется действительной частью комплексного числа $z = a + bi$, а действительное число b – мнимой частью. При $a = 0$ комплексное число $a + bi$ обращается в чисто мнимое число bi .

Комплексные числа $z = a + bi$ и $\bar{z} = a - bi$ называются *сопряженными числами*. Комплексные числа вида $z_1 = a + bi$ и $z_2 = -a - bi$ являются *противоположными*.

Модуль комплексного числа $z = a + bi$ определяется по формуле

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2} . \quad (1.1)$$

Модуль комплексного числа всегда есть действительное неотрицательное число: $|z| > 0$, причем $|z| = 0$ тогда и только тогда, когда $z = 0$.

Комплексное число $z = a + bi$ можно изобразить точкой плоскости с координатами $(a; b)$ (рис. 1). При этом действительные числа изображаются точками оси абсцисс, которую называют действительной осью, а чисто мнимые числа – точками оси ординат, которую называют мнимой осью.

Каждой точке плоскости с координатами $(a; b)$ соответствует один и только один вектор с началом в точке $O(0; 0)$ и концом в точке $M(a; b)$. Поэтому комплексное число $a + bi$ можно изобразить в виде вектора $\overline{OM} = z$ с началом в точке $z = 0$ и концом в точке $z = a + bi$.

Из геометрической интерпретации комплексного числа вытекают следующие свойства:

- 1) длина вектора комплексного числа z равна $|z|$;
- 2) точки комплексных чисел $z = a + bi$ и $\bar{z} = a - bi$ симметричны относительно действительной оси;
- 3) точки комплексных чисел z и $-z$ симметричны относительно точки $z = 0$;
- 4) число $z_1 + z_2$ геометрически изображается как вектор, построенный по правилу сложения векторов, соответствующих точкам z_1 и z_2 .
- 5) расстояние между точками $z_1 = a_1 + b_1i$ и $z_2 = a_2 + b_2i$ равно

$$|z_1 - z_2| = \sqrt{(a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}.$$

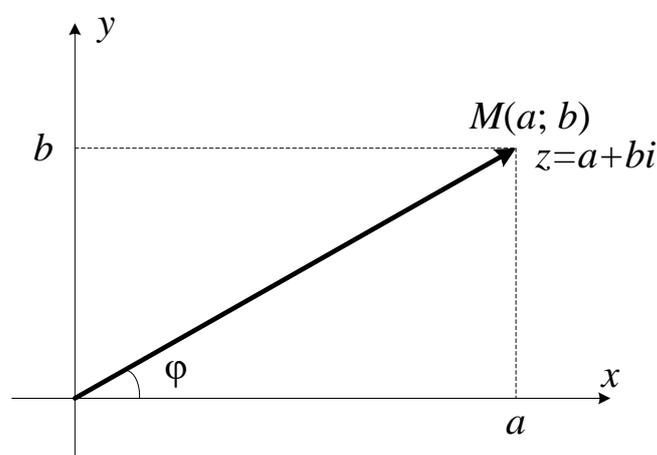


Рис. 1.1. Представление комплексного числа

Для числа i удобно использовать следующее свойство:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i} \cdot \frac{i}{i} = \frac{i}{i^2} = \frac{i}{-1} = -i.$$

Угол φ между положительным направлением действительной оси Ox и вектором \overrightarrow{OM} , называется аргументом комплексного числа z (см. рис. 1.1). Если отсчет ведется против движения часовой стрелки, то величина угла считается положительной, а если по движению часовой стрелки, – отрицательной.

Аргумент φ комплексного числа $z = a + bi$ записывается так:

$$\varphi = \arg z = \arg(a + bi). \quad (1.2)$$

Для числа $z = 0$ аргумент не определен. Аргумент комплексного числа определяется неоднозначно; любое комплексное число $z \neq 0$ имеет бесконечное множество аргументов, отличающихся друг от друга на число, кратное 2π . Наименьшее по абсолютной величине значение аргумента из промежутка $\varphi \in [-\pi; \pi]$ называется *главным значением аргумента*.

Из определения тригонометрических функций следует, что если $\varphi = \arg(a + bi)$, то имеют место равенства

$$\cos \varphi = \frac{a}{|z|}, \quad \sin \varphi = \frac{b}{|z|}. \quad (1.3)$$

Справедливо и обратное утверждение, т. е. если выполняются оба равенства (1.3), то $\varphi = \arg(a + bi)$. Таким образом, все значения аргумента φ можно находить, решая совместно уравнения (1.3).

1.2. Действия над комплексными числами, заданными в алгебраической форме

Над комплексными числами производятся такие же действия, как и над действительными числами.

1) Суммой двух комплексных чисел $z_1 = a_1 + b_1i$ и $z_2 = a_2 + b_2i$ называется комплексное число

$$z_1 + z_2 = (a_1 + a_2) + (b_1 + b_2)i. \quad (1.4)$$

2) Разностью двух комплексных чисел $z_1 = a_1 + b_1i$ и $z_2 = a_2 + b_2i$ называется комплексное число $z_1 - z_2 = (a_1 - a_2) + (b_1 - b_2)i$.

3) Произведением двух комплексных чисел $z_1 = a_1 + b_1i$ и $z_2 = a_2 + b_2i$ называется комплексное число

$$\begin{aligned} z_1 \cdot z_2 &= (a_1 + b_1i)(a_2 + b_2i) = a_1a_2 + a_1b_2i + a_2b_1i + b_1b_2i^2 = \\ &= (a_1a_2 - b_1b_2) + (a_1b_2 + a_2b_1)i. \end{aligned} \quad (1.5)$$

4) Частным двух комплексных чисел $z_1 = a_1 + b_1i$ и $z_2 = a_2 + b_2i$ называется комплексное число, получаемое с помощью умножения на сопряженное комплексное число к знаменателю:

$$\begin{aligned} \frac{z_1}{z_2} &= \frac{a_1 + b_1 i}{a_2 + b_2 i} = \frac{(a_1 + b_1 i) \cdot (a_2 - b_2 i)}{(a_2 + b_2 i) \cdot (a_2 - b_2 i)} = \frac{a_1 a_2 - a_1 b_2 i + b_1 a_2 i - b_1 b_2 i^2}{a_2^2 - (b_2 i)^2} = \\ &= \frac{(a_1 a_2 + b_1 b_2) + (-a_1 b_2 + b_1 a_2) i}{a_2^2 + b_2^2} = \frac{a_1 a_2 + b_1 b_2}{a_2^2 + b_2^2} + \frac{b_1 a_2 - a_1 b_2}{a_2^2 + b_2^2} i, \end{aligned} \quad (1.6)$$

где в дальнейшем раскрываем скобки и число представляем в алгебраической форме.

Пример 1.1. Найти сумму, разность, произведение и частное комплексных чисел $z_1 = 2 + 4i$ и $z_2 = 3 - 2i$.

Решение

$$z_1 + z_2 = 2 + 4i + 3 - 2i = (2 + 3) + (4 + (-2))i = 5 + 2i;$$

$$z_1 - z_2 = 2 + 4i - (3 - 2i) = (2 - 3) + (4 - (-2))i = -1 + 6i;$$

$$z_1 \cdot z_2 = (2 + 4i)(3 - 2i) = 6 - 4i + 12i - 8i^2 = 6 - 4i + 12i + 8 = 14 + 8i;$$

$$\begin{aligned} \frac{z_1}{z_2} &= \frac{(2 + 4i)}{(3 - 2i)} = \frac{(2 + 4i) \cdot (3 + 2i)}{(3 - 2i) \cdot (3 + 2i)} = \frac{6 + 4i + 12i + 8i^2}{9 - (2i)^2} = \\ &= \frac{6 + 4i + 12i - 8}{9 + 4} = \frac{-2 + 16i}{13} = -\frac{2}{13} + \frac{16}{13}i. \end{aligned}$$

1.3. Действия над комплексными числами, заданными в тригонометрической форме

Тригонометрическая форма комплексного числа имеет вид

$$z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi), \quad (1.7)$$

где $|z|$ и φ подставляются из полученных выражений (1.1) и (1.3).

Произведение двух комплексных чисел $z_1 = |z_1|(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1)$ и $z_2 = |z_2|(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2)$ в тригонометрической форме определяется по формуле

$$\begin{aligned} z_1 \cdot z_2 &= |z_1|(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1) |z_2|(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2) = \\ &|z_1| |z_2| [\cos(\varphi_1 + \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 + \varphi_2)]. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Частным двух комплексных чисел $z_1 = |z_1|(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1)$ и $z_2 = |z_2|(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2)$ называется комплексное число

$$\frac{z_1}{z_2} = \frac{|z_1|(\cos \varphi_1 + i \sin \varphi_1)}{|z_2|(\cos \varphi_2 + i \sin \varphi_2)} = \frac{|z_1|}{|z_2|} [\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + i \sin(\varphi_1 - \varphi_2)]. \quad (1.9)$$

Для возведения комплексного числа $z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi)$ в n -степень используется формула Муавра:

$$z^n = |z|^n (\cos n\varphi + i \sin n\varphi). \quad (1.10)$$

Для извлечения корня n -степени из комплексного числа $z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi)$ используется следующая формула Муавра:

$$\begin{aligned} \sqrt[n]{z} = z^{1/n} &= |z|^{1/n} \left(\cos \frac{\varphi + 2\pi k}{n} + i \sin \frac{\varphi + 2\pi k}{n} \right) = \\ &= \sqrt[n]{|z|} \left(\cos \frac{\varphi + 2\pi k}{n} + i \sin \frac{\varphi + 2\pi k}{n} \right), \end{aligned} \quad (1.11)$$

где $k = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Пример 1.2. Перевести комплексное число $z = 2 + 2i$ из алгебраической формы в тригонометрическую форму.

Решение

1) Находим модуль комплексного числа по формуле (1.1)

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{2^2 + 2^2} = \sqrt{8} = 2\sqrt{2}.$$

2) Из формул (1.3) найдем аргумент комплексного числа

$$\cos \varphi = \frac{a}{|z|} = \frac{2}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad \sin \varphi = \frac{b}{|z|} = \frac{2}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}.$$

Отсюда следует, что $\varphi = \frac{\pi}{4}$.

3) Тогда тригонометрическая форма комплексного числа представляется по формуле (1.7) в виде

$$z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = 2\sqrt{2} \left(\cos \frac{\pi}{4} + i \sin \frac{\pi}{4} \right).$$

Пример 1.3. Перевести комплексное число $z = -3i$ из алгебраической формы в тригонометрическую форму.

Решение

1) Находим модуль комплексного числа по формуле (1.1)

$$|z| = \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{0^2 + (-3)^2} = \sqrt{9} = 3.$$

2) Из формул (1.3) найдем аргумент комплексного числа

$$\cos \varphi = \frac{a}{|z|} = \frac{0}{3} = 0, \quad \sin \varphi = \frac{b}{|z|} = \frac{-3}{3} = -1.$$

Отсюда следует, что $\varphi = -\frac{\pi}{2}$.

3) Тогда тригонометрическая форма комплексного числа представляется в виде по формуле (1.7)

$$z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = 3 \left(\cos \left(-\frac{\pi}{2} \right) + i \sin \left(-\frac{\pi}{2} \right) \right).$$

Пример 1.4. Перевести комплексное число $z^{10} = (2 + 2i)^{10}$ из алгебраической формы в тригонометрическую.

Решение. Используя *пример 1.1*, получим

$$z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = 2\sqrt{2} \left(\cos \frac{\pi}{4} + i \sin \frac{\pi}{4} \right),$$

тогда, используя формулу Муавра (1.10), получим

$$z^{10} = (2\sqrt{2})^{10} \left(\cos 10 \cdot \frac{\pi}{4} + i \sin 10 \cdot \frac{\pi}{4} \right) = 32768 \left(\cos \frac{5\pi}{2} + i \sin \frac{5\pi}{2} \right).$$

Пример 1.5. Перевести комплексное число $z^{1/2} = (2 + 2i)^{1/2}$ из алгебраической формы в тригонометрическую форму при $k=1$.

Решение. Используя *пример 1.1*, получим

$$z = |z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = 2\sqrt{2} \left(\cos \frac{\pi}{4} + i \sin \frac{\pi}{4} \right),$$

тогда, используя формулу Муавра (1.11), получим

$$z^{1/2} = (2\sqrt{2})^{1/2} \left(\cos \frac{\frac{\pi}{4} + 2\pi \cdot 1}{2} + i \sin \frac{\frac{\pi}{4} + 2\pi \cdot 1}{2} \right) = \sqrt[4]{8} \left(\cos \frac{9\pi}{8} + i \sin \frac{9\pi}{8} \right).$$

1.4. Формула Эйлера. Действия над комплексными числами, заданными в показательной форме

Формулой Эйлера называется выражение

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi. \quad (1.12)$$

Тогда показательная форма комплексного числа представляется в виде

$$z = |z| e^{i\varphi}, \quad (1.13)$$

где $|z|$ и φ подставляются из полученных выражений (1.1) и (1.2).

Формула Эйлера (1.12) устанавливает связь между тригонометрическими функциями и показательной функцией.

Используя (1.12), получим выражение

$$e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi, \quad (1.14)$$

т. е., складывая и вычитая выражения (1.12) и (1.14), получим связь с тригонометрическими функциями:

$$\cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \quad \sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}. \quad (1.15)$$

Пример 1.6. Перевести комплексное число $z = 2 + 2i$ из алгебраической формы в показательную.

Решение. Используя решение примера 1.2, комплексное число $z = 2 + 2i$ в тригонометрической форме, представляется в виде

$$z = 2\sqrt{2} \left(\cos \frac{\pi}{4} + i \sin \frac{\pi}{4} \right).$$

Используя формулу Эйлера (1.12), представим комплексное число $z = 2 + 2i$ в показательной форме:

$$z = 2\sqrt{2}e^{i\frac{\pi}{4}}.$$

Пример 1.7. Перевести комплексное число $z = 5e^{i\frac{3\pi}{4}}$ из показательной формы в тригонометрическую и алгебраическую формы.

Решение

$$z = 5e^{i\frac{3\pi}{4}} = 5\left(\cos\frac{3\pi}{4} + i\sin\frac{3\pi}{4}\right);$$
$$z = 5\left(-\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = -\frac{5\sqrt{2}}{2} + i\frac{5\sqrt{2}}{2}.$$

ГЛАВА 2

МАТРИЦЫ

Матрица – это прямоугольная таблица чисел, расположенных в m строках и n столбцах (являющаяся набором координат векторов). Наборы координат векторов называются *элементами матрицы*. Матрицы обозначаются большими латинскими буквами: A, B, C и т. д.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Числа, входящие в таблицу, называются ее элементами и обозначаются символом a_{ij} , где первый индекс i определяет номер строки, второй индекс j – номер столбца. Выражение $m \times n$ и называют размерностью матриц.

Например, матрица A имеет размерность 3×2 :

$$A = \begin{pmatrix} -4 & 8 \\ 5 & 9 \\ -1 & 3 \end{pmatrix},$$

а матрица B имеет размерность 2×3 :

$$B = \begin{pmatrix} 4 & 5 & -3 \\ 7 & 5 & -1 \end{pmatrix}.$$

Если в матрице число строк совпадает с числом столбцов, то матрица называется *квадратной*. Понятие размерности матрицы для квадратной матрицы заменяют понятием порядок матрицы. Порядок квадратной матрицы равен числу строк или столбцов этой матрицы.

Для квадратной матрицы вводятся понятия главной и побочной диагоналей. Главная диагональ состоит из элементов a_{ij} с одинаковыми индексами, побочная диагональ состоит из элементов a_{ij} , сумма индексов которых равна $n+1$.

Если элементы квадратной матрицы, стоящие на главной диагонали, равны единице, а все остальные равны нулю, то матрица называется *единичной* и обозначается

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

2.1. Действия над матрицами

Сумма и разность матриц

Суммой или разностью двух матриц называют такую матрицу, у которой элементы получены сложением или вычитанием соответственных элементов, при условии, что размерности матриц совпадают.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \pm \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} \pm b_{11} & a_{12} \pm b_{12} \\ a_{21} \pm b_{21} & a_{22} \pm b_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Пример 2.1. Найти сумму и разность матриц:

$$\begin{pmatrix} 3 & 4 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 6 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 & 7 \\ 8 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\begin{pmatrix} 2 & -5 & 3 \\ 4 & 3 & 4 \\ -2 & 0 & 7 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 3 & -3 & 4 \\ 1 & 1 & 1 \\ 4 & 6 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 3 & 2 & 3 \\ -6 & -6 & 4 \end{pmatrix}.$$

Умножение матрицы на число

Для того, чтобы умножить матрицу на число, следует каждый элемент матрицы умножить на это число.

$$\lambda \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda a_{11} & \lambda a_{12} \\ \lambda a_{21} & \lambda a_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

Пример 2.2. Умножить матрицу на число:

$$-3 \begin{pmatrix} 4 & 5 & -3 \\ 7 & 5 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -12 & -15 & 9 \\ -21 & -15 & 3 \end{pmatrix}.$$

Произведение матриц

Произведение двух матриц определяется тогда, когда количество столбцов 1-й матрицы совпадает с количеством строк 2-й матрицы. Элемент c_{ij} матрицы произведения, стоящий на пересечении i -й строки и j -го столбца равен сумме произведений элементов i -й строки 1-й матрицы на элементы j -го столбца 2-й матрицы, т. е. по формуле $c_{ij} = \sum_k a_{ik} \cdot b_{kj}$.

Надо отметить, что произведение матриц некоммутативное, т. е.

$$A \cdot B \neq B \cdot A.$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} \cdot b_{11} + a_{12} \cdot b_{21} & a_{11} \cdot b_{12} + a_{12} \cdot b_{22} \\ a_{21} \cdot b_{11} + a_{22} \cdot b_{21} & a_{21} \cdot b_{12} + a_{22} \cdot b_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Пример 2.3. Найти произведение матриц:

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 7 & 3 \\ 6 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \cdot 7 + 2 \cdot 6 & 3 \cdot 3 + 2 \cdot 0 \\ 2 \cdot 7 + 1 \cdot 6 & 2 \cdot 3 + 1 \cdot 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 33 & 9 \\ 20 & 6 \end{pmatrix};$$
$$\begin{pmatrix} 4 & 5 & 1 \\ 3 & 2 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ -1 & 2 \\ 7 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \cdot 3 + 5 \cdot (-1) + 1 \cdot 7 & 4 \cdot 0 + 5 \cdot 2 + 1 \cdot 1 \\ 3 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) + (-1) \cdot 7 & 3 \cdot 0 + 2 \cdot 2 + (-1) \cdot 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14 & 11 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}.$$

Транспонирование матрицы

Транспонированной к матрице A называется матрица, полученная из матрицы A путем замены строки на столбец с такими же индексами. Транспонированная матрица обозначается A^T .

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad A^T = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Пример 2.4. Найти транспонированную матрицу, к матрице $A = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ -1 & 2 \\ 7 & 1 \end{pmatrix}$.

$$A^T = \begin{pmatrix} 3 & -1 & 7 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix}.$$

2.2. Определители

Определитель 1-го порядка

Определителем 1-го порядка, составленным из числа a_{11} , называется число, определяемое равенством

$$\det A = |a_{11}| = a_{11}. \quad (2.6)$$

Пример 2.5. Вычислить определитель $\det A = |5|$.

$$\det A = |5| = 5.$$

Пример 2.6. Вычислить определитель $\det A = |-10|$.

$$\det A = |-10| = -10.$$

Определитель 2-го порядка

Определителем 2-го порядка, составленным из чисел $a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}$, называется число, определяемое равенством

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \quad (2.7)$$

Числа $a_{11}, a_{12}, a_{21}, a_{22}$ называются элементами определителя, причем элементы a_{11}, a_{22} образуют главную диагональ, а элементы a_{12}, a_{21} – побочную диагональ. Таким образом, определитель 2-го порядка равен произведению элементов главной диагонали минус произведение элементов побочной диагонали.

Пример 2.7. Вычислить определитель $\det A = \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 4 & -2 \end{vmatrix}$.

Решение

$$\det A = \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 4 & -2 \end{vmatrix} = 1 \cdot (-2) - 3 \cdot 4 = -14.$$

Пример 2.8. Вычислить определитель $\det A = \begin{vmatrix} -5 & -3 \\ 4 & 1 \end{vmatrix}$.

Решение

$$\det A = \begin{vmatrix} -5 & -3 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} = -5 \cdot 1 - (-3) \cdot 4 = 7.$$

Определитель 3-го порядка

Рассмотрим определитель 3-го порядка:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Минором M_{ij} *элемента* a_{ij} называется определитель, который получается вычеркиванием из данного определителя i -й строки и j -го столбца.

Алгебраические дополнения A_{ij} элементов a_{ij} определяются по формуле

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij},$$

где M_{ij} – миноры для элементов со строкой i и столбцом j .

Определителем 3-го порядка, составленным из чисел $a_{11}, a_{12}, a_{13}, a_{21}, a_{22}, a_{23}, a_{31}, a_{32}, a_{33}$, называется число:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \sum_{k=1}^3 a_{ik} \cdot A_{ik}, \det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \sum_{k=1}^3 a_{kj} \cdot A_{kj} \quad (2.8)$$

для фиксированного значения i -той строки или j -того столбца.

Тогда формула миноров по 1-й строке для разложения определителя 3-го порядка примет вид:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = (-1)^{1+1} a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \\ + (-1)^{1+3} a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

Определитель можно раскладывать по любой строке или столбцу, например, формула миноров по 2-му столбцу для разложения определителя 3-го порядка выглядит следующим образом:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = (-1)^{1+2} a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + (-1)^{2+2} a_{22} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \\ + (-1)^{3+2} a_{32} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Пример 2.9. Вычислить определитель $\det A = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{vmatrix}$.

Решение. Разложим определитель по формуле миноров первой строки:

$$\det A = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{vmatrix} = (-1)^{1+1} 1 \begin{vmatrix} 5 & 6 \\ 8 & 9 \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} 2 \begin{vmatrix} 4 & 6 \\ 7 & 9 \end{vmatrix} + (-1)^{1+3} 3 \begin{vmatrix} 4 & 5 \\ 7 & 8 \end{vmatrix} = \\ = 1(5 \cdot 9 - 6 \cdot 8) - 2(4 \cdot 9 - 6 \cdot 7) + 3(4 \cdot 8 - 5 \cdot 7) = 0.$$

Пример 2.10. Вычислить определитель $\det A = \begin{vmatrix} 1 & -3 & 5 \\ 3 & 0 & 6 \\ 7 & 8 & -9 \end{vmatrix}$.

Решение. Разложим определитель по формуле миноров первой строки:

$$\begin{aligned} \det A &= \begin{vmatrix} 1 & -3 & 5 \\ 3 & 0 & 6 \\ 7 & 8 & -9 \end{vmatrix} = (-1)^{1+1} 1 \begin{vmatrix} 0 & 6 \\ 8 & -9 \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} (-3) \begin{vmatrix} 3 & 6 \\ 7 & -9 \end{vmatrix} + (-1)^{1+3} 5 \begin{vmatrix} 3 & 0 \\ 7 & 8 \end{vmatrix} = \\ &= 1[(0 \cdot (-9) - 6 \cdot 8)] - (-3)(3 \cdot (-9) - 6 \cdot 7) + 5(3 \cdot 8 - 0 \cdot 7) = -135. \end{aligned}$$

Пример 2.11. Вычислить определитель $\det A = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 5 \\ 2 & 7 & 0 \\ 3 & -1 & 0 \end{vmatrix}$.

Решение. Так как наибольшее количество нулей в третьем столбце, то воспользуемся формулой миноров для 3-го столбца (при этом 2-е и 3-е слагаемые будут равны нулю):

$$\det A = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 5 \\ 2 & 7 & 0 \\ 3 & -1 & 0 \end{vmatrix} = (-1)^{1+3} \cdot 5 \cdot \begin{vmatrix} 2 & 7 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} + 0 + 0 = 5(-2 - 21) = -115.$$

2.3. Обратная матрица

Если квадратная матрица является невырожденной, т. е., $\det A \neq 0$, то матрица будет иметь *обратную*. Обратную матрицу можно найти по формуле

$$A^{-1} = \frac{1}{\det A} (A^*)^T, \quad (2.11)$$

где A^* – матрица алгебраических дополнений A_{ij} :

$$A^* = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{pmatrix}, \quad A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij},$$

M_{ij} – миноры для элементов a_{ij} (со строкой i и столбцом j).

После нахождения обратной матрицы можно воспользоваться проверкой, т. е.

$$A \cdot A^{-1} = E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

должна получиться единичная матрица E .

Пример 2.12. Найти обратную матрицу для матрицы $A = \begin{pmatrix} 0 & 4 & 4 \\ -1 & 4 & 3 \\ -3 & 2 & 0 \end{pmatrix}$.

Решение

1) Найдем определитель матрицы

$$\det A = \begin{vmatrix} 0 & 4 & 4 \\ -1 & 4 & 3 \\ -3 & 2 & 0 \end{vmatrix} = 4.$$

2) Найдем алгебраические дополнения:

$$A_{11} = (-1)^{1+1} \begin{vmatrix} 4 & 3 \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = -6; \quad A_{21} = (-1)^{2+1} \begin{vmatrix} 4 & 4 \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = 8; \quad A_{31} = (-1)^{3+1} \begin{vmatrix} 4 & 4 \\ 4 & 3 \end{vmatrix} = -4;$$

$$A_{12} = (-1)^{1+2} \begin{vmatrix} -1 & 3 \\ -3 & 0 \end{vmatrix} = -9; \quad A_{22} = (-1)^{2+2} \begin{vmatrix} 0 & 4 \\ -3 & 0 \end{vmatrix} = 12; \quad A_{32} = (-1)^{3+2} \begin{vmatrix} 0 & 4 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} = -4;$$

$$A_{13} = (-1)^{1+3} \begin{vmatrix} -1 & 4 \\ -3 & 2 \end{vmatrix} = 10; \quad A_{23} = (-1)^{2+3} \begin{vmatrix} 0 & 4 \\ -3 & 2 \end{vmatrix} = -12; \quad A_{33} = (-1)^{3+3} \begin{vmatrix} 0 & 4 \\ -1 & 4 \end{vmatrix} = 4.$$

$$A^* = \begin{pmatrix} -6 & 9 & 10 \\ 8 & 12 & -12 \\ -4 & -4 & 4 \end{pmatrix}, \quad (A^*)^T = \begin{pmatrix} -6 & 8 & -4 \\ -9 & 12 & -4 \\ 10 & -12 & 4 \end{pmatrix},$$

$$A^{-1} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} -6 & 8 & -4 \\ -9 & 12 & -4 \\ 10 & -12 & 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.5 & 2 & -1 \\ -2.25 & 3 & -1 \\ 2.5 & -3 & 1 \end{pmatrix}.$$

Проверка

$$A \cdot A^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 4 & 4 \\ -1 & 4 & 3 \\ -3 & 2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1.5 & 2 & -1 \\ -2.25 & 3 & -1 \\ 2.5 & -3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

$$\det A_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ b_2 & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_n & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}, \det A_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & b_2 & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & b_n & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}, \dots, \det A_n = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & b_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & b_n \end{vmatrix}.$$

3) Найти решение неоднородной СЛАУ:

$$x_1 = \frac{\det A_1}{\det A}, x_2 = \frac{\det A_2}{\det A}, \dots, x_n = \frac{\det A_n}{\det A}.$$

Для СЛАУ с двумя переменными можно вместо x_1 и x_2 использовать x и y .

Пример 3.1. Решить СЛАУ, используя метод Крамера:

$$\begin{cases} 2x - 3y = -4; \\ -x + y = 1. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 2 \cdot 1 - (-3) \cdot (-1) = -1 \neq 0,$$

тогда система имеет единственное решение.

2) Найдем определители $\det A_x$, $\det A_y$:

$$\det A_x = \begin{vmatrix} -4 & -3 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = -1, \det A_y = \begin{vmatrix} 2 & -4 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = -2.$$

3) Найти решение определенной неоднородной СЛАУ:

$$x = \frac{\det A_x}{\det A} = \frac{-1}{-1} = 1; y = \frac{\det A_y}{\det A} = \frac{-2}{-1} = 2.$$

Ответ. $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}.$

Пример 3.2. Решить СЛАУ, используя метод Крамера:

$$\begin{cases} 3x_1 + 2x_2 + x_3 = 5; \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 1; \\ 2x_1 + x_2 + 3x_3 = 11. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 11 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{vmatrix} = 12.$$

Так как $\det A \neq 0$, тогда система уравнений имеет единственное решение.

2) Для нахождения её решения используем формулы Крамера:

$$\det A_1 = \begin{vmatrix} 5 & 2 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 11 & 1 & 3 \end{vmatrix} = 24, \det A_2 = \begin{vmatrix} 3 & 5 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 2 & 11 & 3 \end{vmatrix} = -24, \det A_3 = \begin{vmatrix} 3 & 2 & 5 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 11 \end{vmatrix} = 36.$$

3) Найти решение неоднородной СЛАУ:

$$x_1 = \frac{\det A_1}{\det A} = \frac{24}{12} = 2, \quad x_2 = \frac{\det A_2}{\det A} = \frac{-24}{12} = -2, \quad x_3 = \frac{\det A_3}{\det A} = \frac{36}{12} = 3.$$

$$\text{Ответ: } X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 3 \end{pmatrix}.$$

Матричный метод (метод обратной матрицы)

1) Найти определитель основной матрицы A неоднородной СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \neq 0.$$

Если определитель основной матрицы A неоднородной СЛАУ отличен от нуля, то СЛАУ имеет единственное решение.

2) Найдем обратную матрицу A^{-1} .

3) Решение находится в виде

$$X = A^{-1}B.$$

Пример 3.3. Решить СЛАУ, используя матричный метод:

$$\begin{cases} 2x - 3y = -4; \\ -x + y = 1. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 2 \cdot 1 - (-3) \cdot (-1) = -1 \neq 0,$$

тогда система имеет единственное решение.

2) Найдем обратную матрицу:

$$A^{-1} = \frac{1}{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} -1 & -3 \\ -1 & -2 \end{pmatrix}.$$

3) Тогда решение находим в виде

$$X = A^{-1}B = \begin{pmatrix} -1 & -3 \\ -1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -4 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}.$$

Ответ: $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}.$

Пример 3.4. Решить СЛАУ, используя матричный метод:

$$\begin{cases} 3x_1 + 2x_2 + x_3 = 5; \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 1; \\ 2x_1 + x_2 + 3x_3 = 11. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 11 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{vmatrix} = 12.$$

Так как $\det A \neq 0$, то система уравнений имеет единственное решение.

2) Найдем обратную матрицу:

$$A^{-1} = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 8 & -4 & -4 \\ -5 & 7 & 1 \\ -1 & -1 & 5 \end{pmatrix}^T = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 8 & -5 & -1 \\ -4 & 7 & -1 \\ -4 & 1 & 5 \end{pmatrix}.$$

3) Тогда решение находим в виде:

$$X = A^{-1}B = \frac{1}{12} \begin{pmatrix} 8 & -5 & -1 \\ -4 & 7 & -1 \\ -4 & 1 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 3 \end{pmatrix}.$$

Ответ: $X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 3 \end{pmatrix}.$

Метод Гаусса

1) Найти определитель основной матрицы A неоднородной СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \neq 0.$$

Если определитель основной матрицы A неоднородной СЛАУ отличен от нуля, то СЛАУ имеет единственное решение.

2) Запишем СЛАУ в расширенном матричном виде:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & b_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} & b_n \end{array} \right) \sim .$$

3) Преобразуем вторую, третью и т. д. строчки, чтобы получить нули вме-

сто a_{21} , a_{31} , a_{n1} , т. е. по формуле $\bar{a}_{ij} = a_{ij} - \frac{a_{1j}}{a_{11}} a_{i1}$ и $\bar{b}_j = b_j - \frac{b_1}{a_{11}} a_{i1}$:

$$\sim \left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \bar{a}_{22} & \dots & \bar{a}_{2n} & \bar{a}_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \bar{a}_{n2} & \dots & \bar{a}_{nn} & \bar{a}_n \end{array} \right) \sim .$$

4) Продолжая данные преобразования со второй, третьей и т. д. строками, получим

$$\sim \left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \bar{a}_{22} & \dots & \bar{a}_{2n} & \bar{b}_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \tilde{a}_{nn} & \tilde{b}_n \end{array} \right) \sim .$$

5) После чего можно найти x_n , т. е. требуется разделить последнюю строку на \tilde{a}_{nn} , тогда:

$$\left(\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & b_1 \\ 0 & \bar{a}_{22} & \dots & \bar{a}_{2n} & \bar{b}_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \hat{b}_n \end{array} \right) \sim .$$

6) Тогда, преобразуя элементы a_{ij} , если $i \neq j$, и преобразуя a_{ii} в единицы, получим решение СЛАУ:

$$\sim \left(\begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & \dots & 0 & \hat{b}_1 \\ 0 & 1 & \dots & 0 & \hat{b}_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 & \hat{b}_n \end{array} \right) .$$

Пример 3.5. Решить СЛАУ, используя метод Гаусса:

$$\begin{cases} 2x - 3y = -4; \\ -x + y = 1. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 2 & -3 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 2 \cdot 1 - (-3) \cdot (-1) = -1 \neq 0,$$

тогда система имеет единственное решение.

2) Запишем СЛАУ в виде расширенной матрицы и получим решение:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{cc|c} 2 & -3 & -4 \\ -1 & 1 & 1 \end{array} \right) &\sim \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 1 & 1 \\ 2 & -3 & -4 \end{array} \right) \stackrel{1c \cdot (-1)}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & -1 & -1 \\ 2 & -3 & -4 \end{array} \right) \stackrel{2c - 2 \cdot 1c}{\sim} \\ &\stackrel{2c - 2 \cdot 1c}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & -1 & -1 \\ 0 & -1 & -2 \end{array} \right) \stackrel{2c \cdot (-1)}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 \end{array} \right) \stackrel{1c + 2c}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{array} \right) \end{aligned}$$

или

$$\left(\begin{array}{cc|c} 2 & -3 & -4 \\ -1 & 1 & 1 \end{array} \right) \stackrel{1c + 3 \cdot 2c}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} -1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \end{array} \right) \stackrel{1c \cdot (-1)}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{array} \right) \stackrel{2c + 1c}{\sim} \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{array} \right).$$

Ответ: $X = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}.$

Пример 3.6. Решить СЛАУ, используя метод Гаусса:

$$\begin{cases} 3x_1 + 2x_2 + x_3 = 5; \\ 2x_1 + 3x_2 + x_3 = 1; \\ 2x_1 + x_2 + 3x_3 = 11. \end{cases}$$

Решение. Представим СЛАУ в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 \\ 1 \\ 11 \end{pmatrix}.$$

1) Вычисляем определитель матрицы СЛАУ:

$$\det A = \begin{vmatrix} 3 & 2 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{vmatrix} = 12.$$

Если определитель основной матрицы A неоднородной СЛАУ отличен от нуля, то СЛАУ имеет единственное решение.

2) Запишем СЛАУ в виде расширенной матрицы и получим решение:

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 2 & 1 & 5 \\ 2 & 3 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 3 & 11 \end{array} \right) \xrightarrow[3c-3 \cdot 1c]{2c-1c} \left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 2 & 1 & 5 \\ -1 & 1 & 0 & -4 \\ -7 & -5 & 0 & -4 \end{array} \right) \xrightarrow[3c+5 \cdot 2c]{3c(-12)} \left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 2 & 1 & 5 \\ -1 & 1 & 0 & -4 \\ -12 & 0 & 0 & -24 \end{array} \right) \\ & \xrightarrow[3c(-12)]{3c(-12)} \left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 2 & 1 & 5 \\ -1 & 1 & 0 & -4 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \xrightarrow[1c-2 \cdot 2c-3 \cdot 3c]{2c+3c} \left(\begin{array}{ccc|c} 3 & 2 & 1 & 5 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \xrightarrow[1c-2 \cdot 2c-3 \cdot 3c]{1c-2 \cdot 2c-3 \cdot 3c} \left(\begin{array}{ccc|c} 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \\ & \sim \left(\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \end{array} \right). \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ -2 \\ 3 \end{pmatrix}.$$

ГЛАВА 4 ВЕКТОРНАЯ АЛГЕБРА

4.1. Основные понятия

Вектор — это направленный прямолинейный отрезок, т. е. отрезок, имеющий определенную длину и определенное направление. Если A — начало вектора, а B — его конец, то вектор обозначается символом \overrightarrow{AB} или \vec{a} . Вектор \overrightarrow{BA} (у него начало в точке B , а конец в точке A) называется *противоположным* вектору \overrightarrow{AB} . Вектор, противоположный вектору \vec{a} , обозначается $-\vec{a}$.

Радиус-вектором точки A называют такой вектор, началом которого является начало системы координат O , а концом точка A , и обозначают $\vec{r}_A = \overrightarrow{OA}$.

Разложение вектора по координатному базису имеет вид:

– для двумерного декартова пространства $\vec{a} = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 = \{a_1; a_2\}$;

– для трехмерного евклидова пространства

$$\vec{a} = a_1\vec{e}_1 + a_2\vec{e}_2 + a_3\vec{e}_3 = \{a_1; a_2; a_3\}.$$

Пример 4.1. Найти вектор \overrightarrow{AB} , если точка $A(3; 5)$ и $B(7; -1)$.

Решение: $\overrightarrow{AB} = \{7 - 3; -1 - 5\} = \{4; -6\}$ или

$$\overrightarrow{AB} = (7\vec{e}_1 - \vec{e}_2) - (3\vec{e}_1 + 5\vec{e}_2) = 4\vec{e}_1 - 6\vec{e}_2.$$

Пример 4.2. Найти вектор \overrightarrow{AB} , если точка $A(0; 1; -1)$ и $B(4; -1; 6)$.

Решение: $\overrightarrow{AB} = \{4 - 0; -1 - 1; 6 - (-1)\} = \{4; -2; 7\}$.

Длиной (или *модулем*) вектора \vec{a} называется длина отрезка и обозначается $|\vec{a}|$. Для двумерного пространства длина находится по формуле

$$|\vec{a}| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2}, \text{ для трехмерного пространства } - |\vec{a}| = \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}.$$

Вектор, длина которого равна нулю, называется *нулевым вектором* и обозначается $\vec{0}$. Нулевой вектор направления не имеет. Вектор, длина которого равна единице, называется *единичным вектором*. Единичный вектор, направление которого совпадает с направлением вектора \vec{a} , называется *ортонормированным вектором (ортом вектора)* и обозначается \vec{a}^0 . Координаты ортонормированного вектора называются *направляющими косинусами*, т. е.

$$\vec{a}^0 = \{a_1^0; a_2^0; a_3^0\} = \{\cos \alpha; \cos \beta; \cos \gamma\} = \left\{ \frac{a_1}{|\vec{a}|}; \frac{a_2}{|\vec{a}|}; \frac{a_3}{|\vec{a}|} \right\}.$$

Пример 4.3. Даны точки $A(3; 5; 1)$ и $B(-7; 0; 4)$. Найти $\vec{a} = \overline{AB}$, $|\vec{a}|$, \vec{a}^0 , направляющие косинусы.

Решение. $\vec{a} = \overline{AB} = \{-10; -5; 3\}$; $|\vec{a}| = \sqrt{(-10)^2 + (-5)^2 + 3^2} = \sqrt{134}$;

$$\vec{a}^0 = \overline{AB} = \left\{ -\frac{10}{\sqrt{134}}; -\frac{5}{\sqrt{134}}; \frac{3}{\sqrt{134}} \right\};$$

$$\cos \alpha = -\frac{10}{\sqrt{134}}, \cos \beta = -\frac{5}{\sqrt{134}}, \cos \gamma = \frac{3}{\sqrt{134}}.$$

Виды векторов

Векторы \vec{a} и \vec{b} называются *коллинеарными* ($\vec{a} \parallel \vec{b}$), если они лежат на одной прямой или на параллельных прямых. Коллинеарные векторы могут быть направлены одинаково или противоположно.

Два вектора \vec{a} и \vec{b} называются *равными* ($\vec{a} = \vec{b}$), если они коллинеарны, одинаково направлены и имеют одинаковые длины.

Три вектора в пространстве называются *компланарными*, если они лежат в одной плоскости или в параллельных плоскостях. Если среди трех векторов хотя бы один нулевой или два любые коллинеарны, то такие векторы компланарны.

Если вектор нельзя представить в виде линейной комбинации двух других векторов, то такая тройка векторов является *линейно независимой* (также называют *базисом*), а если можно – *линейно зависимой*.

Проекция и угол

Проекцией вектора \overrightarrow{AB} на ось \vec{m} называется положительное число $|\overrightarrow{A_1B_1}|$, если вектор $\overrightarrow{A_1B_1}$ и ось \vec{m} одинаково направлены и отрицательное число $-|\overrightarrow{A_1B_1}|$, если вектор $\overrightarrow{A_1B_1}$ и ось \vec{m} противоположно направлены. Если точки A_1 и B_1 совпадают ($|\overrightarrow{A_1B_1}| = 0$), то проекция вектора \overrightarrow{AB} равна 0.

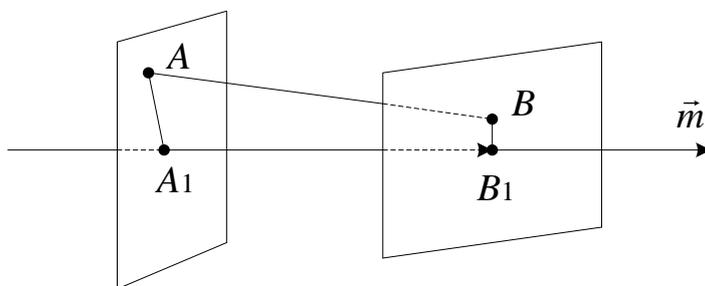


Рис. 4.1. Проекция вектора на ось

Проекция вектора \overrightarrow{AB} на ось \vec{m} обозначается так: $pr_{\vec{m}} \overrightarrow{AB}$. Если $\overrightarrow{AB} = \vec{0}$ или $\overrightarrow{AB} \perp \vec{m}$, то $pr_{\vec{m}} \overrightarrow{AB} = 0$.

Угол φ между вектором \vec{a} и осью \vec{m} (или угол между двумя векторами) составляет $0 \leq \varphi \leq \pi$.

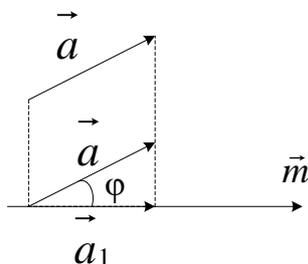


Рис. 4.2. Проекция вектора на ось

Тогда проекция $pr_{\vec{m}} \vec{a} = |\vec{a}| \cos \varphi$ или $pr_{\vec{a}_1} \vec{a} = |\vec{a}| \cos \varphi$.

4.2. Скалярное произведение

Скалярным произведением двух ненулевых векторов называется число, равное произведению длин двух этих векторов на косинус угла между ними.

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \cos(\vec{a} \wedge \vec{b}). \quad (4.1)$$

Также можно выразить скалярное произведение через проекцию:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| \cdot \text{np}_{\vec{a}} \vec{b} = |\vec{b}| \text{np}_{\vec{b}} \vec{a}.$$

Если известны координаты векторов, тогда скалярное произведение равно сумме произведений соответствующих координат векторов:

– двумерного пространства $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2$;

– трехмерного пространства $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2 + a_3 \cdot b_3$.

Свойства скалярного произведения

1. $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}$ (переместительное свойство).

2. $(\beta \vec{a}) \cdot \vec{b} = \beta(\vec{a} \cdot \vec{b})$ (сочетательное свойство).

3. $\vec{a} \cdot (\vec{b} + \vec{c}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{a} \cdot \vec{c}$ (распределительное свойство).

4. $\vec{a} \cdot \vec{a} = |\vec{a}|^2$.

5. Если ненулевые векторы ортогональны (взаимно перпендикулярны) $\vec{a} \perp \vec{b}$, то их скалярное произведение равно нулю.

Пример 4.4. Найти скалярное произведение, если $\vec{a}\{1; 2; 3\}$, $\vec{b}\{2; 2; -1\}$.

Решение. $\vec{a} \cdot \vec{b} = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 3 \cdot (-1) = 3$.

Пример 4.5. Найти угол между векторами $\vec{a}\{1; 2; 3\}$ и $\vec{b}\{2; 2; -1\}$.

Решение. Так как $\vec{a} \cdot \vec{b} = 3$;

$$|\vec{a}| = \sqrt{1^2 + 2^2 + 3^2} = \sqrt{14}, |\vec{b}| = \sqrt{2^2 + 2^2 + (-1)^2} = \sqrt{9} = 3.$$

Тогда из формулы $\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \cos(\vec{a} \wedge \vec{b})$ выразим косинус угла, и, затем, найдем угол:

$$\cos(\vec{a} \wedge \vec{b}) = \cos \alpha = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|} = \frac{3}{\sqrt{14} \cdot 3} = \frac{1}{\sqrt{14}} \Rightarrow \alpha = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{14}} \right).$$

Пример 4.6. Найти скалярное произведение $\vec{a} \cdot \vec{b}$, если $|\vec{a}| = 2$, $|\vec{b}| = 3$,

$$\alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{4}.$$

Решение

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = 2 \cdot 3 \cdot \cos \frac{\pi}{4} = 2 \cdot 3 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 3\sqrt{2}.$$

Пример 4.7. Найти скалярное произведение $\vec{p} \cdot \vec{q}$, если $\vec{p} = 2\vec{a} + \vec{b}$,

$$\vec{q} = \vec{a} - \vec{b}, |\vec{a}| = 2, |\vec{b}| = 3, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{4}.$$

Решение

$$\begin{aligned} \vec{p} \cdot \vec{q} &= (2\vec{a} + \vec{b}) \cdot (\vec{a} - \vec{b}) = 2\vec{a} \cdot \vec{a} - 2\vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{b} \cdot \vec{a} - \vec{b} \cdot \vec{b} = 2\vec{a} \cdot \vec{a} - 2\vec{a} \cdot \vec{b} + \vec{a} \cdot \vec{b} - \vec{b} \cdot \vec{b} = \\ &= 2\vec{a} \cdot \vec{a} - \vec{a} \cdot \vec{b} - \vec{b} \cdot \vec{b}. \end{aligned}$$

Так как $\vec{a} \cdot \vec{b} = 3\sqrt{2}$, $\vec{a} \cdot \vec{a} = |\vec{a}|^2 = 2^2 = 4$, $\vec{b} \cdot \vec{b} = |\vec{b}|^2 = 3^2 = 9$, то

$$\vec{p} \cdot \vec{q} = 2 \cdot 4 - 3\sqrt{2} - 9 = -1 - 3\sqrt{2}.$$

4.3. Векторное произведение

Три некопланарных вектора \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , взятые в указанном порядке, образуют *правую тройку*, если с конца третьего вектора \vec{c} кратчайший поворот от первого вектора \vec{a} ко второму вектору \vec{b} виден совершающимся против часовой стрелки, и *левую*, если – по часовой.

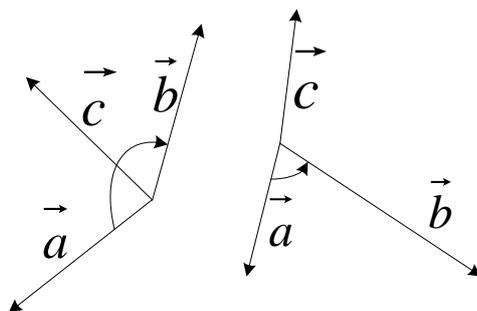


Рис. 4.3. Правая тройка (справа) и левая тройка (слева) векторов

Векторным произведением вектора \vec{a} на вектор \vec{b} называется вектор \vec{c} , который:

- 1) перпендикулярен векторам \vec{a} и \vec{b} , т. е. $\vec{c} \perp \vec{a}$ $\vec{c} \perp \vec{b}$;
- 2) имеет длину, численно равную площади параллелограмма, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} как на сторонах, т. е.

$$|\vec{c}| = |\vec{a} \times \vec{b}| = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \sin(\vec{a} \wedge \vec{b}) = |\vec{a}| \cdot |\vec{b}| \cdot \sin\varphi. \quad (4.2)$$

- 3) векторы \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} образуют правую тройку.

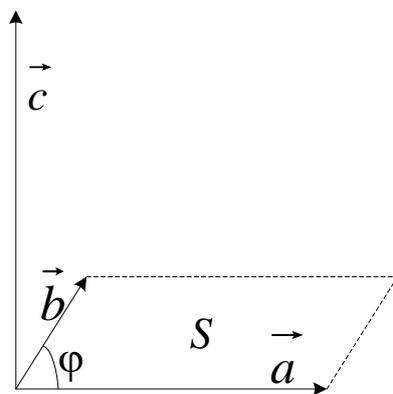


Рис. 4.4. Геометрическая интерпретация векторного произведения

Если известны координаты двух векторов $\vec{a}\{a_1; a_2; a_3\}$ и $\vec{b}\{b_1; b_2; b_3\}$, то векторное произведение можно найти по формуле:

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{vmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 & \vec{e}_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix}. \quad (4.3)$$

Свойства векторного произведения

1. При перестановке сомножителей векторное произведение меняет знак, т. е. $\vec{a} \times \vec{b} = -\vec{b} \times \vec{a}$.

2. Векторное произведение обладает сочетательным свойством относительно скалярного множителя, т. е. $\beta(\vec{a} \times \vec{b}) = (\beta\vec{a}) \times \vec{b} = \vec{a} \times (\beta\vec{b})$.

3. Векторное произведение обладает распределительным свойством: $(\vec{a} + \vec{b}) \times \vec{c} = \vec{a} \times \vec{c} + \vec{b} \times \vec{c}$. когда их векторное произведение равно нулевому вектору, т. е. $\vec{a} \parallel \vec{b} \Leftrightarrow \vec{a} \times \vec{b} = \vec{0}$.

4. Два ненулевых вектора \vec{a} и \vec{b} коллинеарны тогда и только тогда,

Приложения векторного произведения

1. Площадь параллелограмма, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} , вычисляется по формуле $S_{\text{пар}} = |\vec{a} \times \vec{b}|$.

2. Площадь треугольника, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} , равна $S_{\text{тр}} = \frac{1}{2} |\vec{a} \times \vec{b}|$.

Пример 4.8. Найти длину векторного произведения $|\vec{a} \times \vec{b}|$, если $|\vec{a}| = 2$, $|\vec{b}| = 3$, $\alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3}$.

Решение

$$|\vec{a} \times \vec{b}| = 2 \cdot 3 \cdot \sin \frac{\pi}{3} = 2 \cdot 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 3\sqrt{3}.$$

Пример 4.9. Найти площадь параллелограмма, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} , если $|\vec{a}| = 2$, $|\vec{b}| = 3$, $\alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3}$.

Решение. Так как $S_{\text{пар}} = |\vec{a} \times \vec{b}| = 3\sqrt{3} \text{ (ед}^2\text{)}$.

Пример 4.10. Найти площадь треугольника, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} , если $|\vec{a}|=2$, $|\vec{b}|=3$, $\alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3}$.

Решение. Так как $S_{\text{тр}} = \frac{1}{2}|\vec{a} \times \vec{b}| = \frac{3\sqrt{3}}{2}(\text{ед}^2)$.

Пример 4.11. Найти длину векторного произведения $|\vec{p} \times \vec{q}|$, если $\vec{p} = 2\vec{a} + \vec{b}$, $\vec{q} = \vec{a} - \vec{b}$, $|\vec{a}|=2$, $|\vec{b}|=3$, $\alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3}$.

Решение

$$\begin{aligned} \vec{p} \times \vec{q} &= (2\vec{a} + \vec{b}) \times (\vec{a} - \vec{b}) = 2\vec{a} \times (\vec{a} - \vec{b}) + \vec{b} \times (\vec{a} - \vec{b}) = -2(\vec{a} - \vec{b}) \times \vec{a} - (\vec{a} - \vec{b}) \times \vec{b} = \\ &= -2\vec{a} \times \vec{a} + 2\vec{b} \times \vec{a} - \vec{a} \times \vec{b} + \vec{b} \times \vec{b}. \end{aligned}$$

По свойству векторного произведения, $\vec{a} \times \vec{a} = 0$, $\vec{b} \times \vec{b} = 0$, то

$$\vec{p} \times \vec{q} = 2\vec{b} \times \vec{a} - \vec{a} \times \vec{b} = -2\vec{a} \times \vec{b} - \vec{a} \times \vec{b} = -3\vec{a} \times \vec{b}.$$

Как ранее было вычислено, $|\vec{a} \times \vec{b}| = 3\sqrt{3}$, то

$$|\vec{p} \times \vec{q}| = |-3\vec{a} \times \vec{b}| = 3|\vec{a} \times \vec{b}| = 3 \cdot 3\sqrt{3} = 9\sqrt{3}.$$

Пример 4.12. Найти векторное произведение $\vec{a} \times \vec{b}$ и его длину $|\vec{a} \times \vec{b}|$, если $\vec{a} \{1; 2; 3\}$, $\vec{b} \{2; 2; -1\}$.

Решение

$$\begin{aligned} \vec{a} \times \vec{b} &= \begin{vmatrix} \vec{e}_1 & \vec{e}_2 & \vec{e}_3 \\ 1 & 2 & 3 \\ 2 & 2 & 1 \end{vmatrix} = (-1)^{1+1} \vec{e}_1 \begin{vmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \vec{e}_2 \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} + (-1)^{1+3} \vec{e}_3 \begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 2 \end{vmatrix} = \\ &= -4\vec{e}_1 + 5\vec{e}_2 - 2\vec{e}_3 = \{-4; 5; -2\}; \end{aligned}$$

$$|\vec{a} \times \vec{b}| = \sqrt{(-4)^2 + 5^2 + (-2)^2} = \sqrt{45} = 3\sqrt{5}.$$

4.4. Смешанное произведение

Рассмотрим произведение векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , составленное следующим образом: $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$. Здесь первые два вектора перемножаются векторно, а их результат скалярно умножается на третий вектор. Такое произведение называется *векторно-скалярным*, или *смешанным*, произведением трех векторов. Смешанное произведение представляет собой некоторое число, обозначается $\vec{a}\vec{b}\vec{c}$ и численно равно

$$\vec{a}\vec{b}\vec{c} = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}. \quad (4.4)$$

Свойства смешанного произведения

1. Смешанное произведение не меняется при циклической перестановке его сомножителей, т. е. $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} = (\vec{b} \times \vec{c}) \cdot \vec{a} = (\vec{c} \times \vec{a}) \cdot \vec{b}$.
2. Смешанное произведение не меняется при перемене местами знаков векторного и скалярного умножения, т. е. $(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$.
3. Смешанное произведение меняет свой знак при перемене мест любых двух векторов-сомножителей, т. е. $\vec{a}\vec{b}\vec{c} = -\vec{a}\vec{c}\vec{b}$ и т. д.
4. Смешанное произведение ненулевых векторов \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} равно нулю тогда и только тогда, когда они компланарны.

Приложения смешанного произведения

1. Объем параллелепипеда, построенного на векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , вычисляется по формуле $V = |\vec{a}\vec{b}\vec{c}|$.
2. Объем треугольной пирамиды, построенной на векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} равен $V = \frac{1}{6} |\vec{a}\vec{b}\vec{c}|$.

Пример 4.13. Найти смешанное произведение векторов $\vec{a}\{1; 2; 3\}$, $\vec{b}\{2; 2; -1\}$, $\vec{c}\{5; 3; 1\}$.

Решение. $\vec{a}\vec{b}\vec{c} = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 2 & -1 \\ 5 & 3 & 1 \end{vmatrix} = -21.$

Пример 4.14. Найти объем параллелепипеда, построенного на векторах $\vec{a}\{1; 2; 3\}$, $\vec{b}\{2; 2; -1\}$, $\vec{c}\{5; 3; 1\}$.

Решение. Так как $\vec{a}\vec{b}\vec{c} = -21$, то $V = |\vec{a}\vec{b}\vec{c}| = |-21| = 21(\text{ед}^3).$

Пример 4.15. Найти объем треугольной пирамиды, построенной на векторах $\vec{a}\{1; 2; 3\}$, $\vec{b}\{2; 2; -1\}$, $\vec{c}\{5; 3; 1\}$.

Решение. Так как $\vec{a}\vec{b}\vec{c} = -21$, то $V = \frac{1}{6}|\vec{a}\vec{b}\vec{c}| = \frac{1}{6}|-21| = 3,5(\text{ед}^3).$

Задания для самостоятельного решения по линейной алгебре

Задание 1. Требуется записать число z в алгебраической форме.

$$\begin{aligned} 1) z = \frac{2+i}{1-i}; \quad 2) z = \frac{2-i}{1+i}; \quad 3) z = \frac{2-i}{1-i}; \quad 4) z = \frac{2+3i}{2-i}; \quad 5) z = \frac{2-3i}{2+i}; \\ 6) z = \frac{2-3i}{2-i}; \quad 7) z = \frac{4+3i}{2-5i}; \quad 8) z = \frac{4-3i}{2+5i}; \quad 9) z = \frac{4-3i}{2-5i}; \quad 10) z = \frac{4+3i}{2+5i}. \end{aligned}$$

Задание 2. Дано комплексное число z . Требуется записать число z в тригонометрической и показательной формах.

$$\begin{aligned} 1) z = -1+i\sqrt{3}; \quad 2) z = -\sqrt{3}+i; \quad 3) z = \sqrt{3}-i; \quad 4) z = 1-i\sqrt{3}; \quad 5) z = 1-i; \\ 6) z = -1+i; \quad 7) z = -1-i\sqrt{3}; \quad 8) z = -\sqrt{3}-i; \quad 9) z = -1-i; \quad 10) z = -2i. \end{aligned}$$

Задание 3. Найти C , если:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 5 & a & 2 \\ 5 & 6 & -1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 4 & 0 & -1 \\ 3 & 7 & 1 \\ b & 4 & 1 \end{pmatrix},$$

- 1) $C = 2A + AB, a=1 \quad b=-9;$
- 2) $C = 2A + AB, a=2 \quad b=-8;$
- 3) $C = 2A + AB, a=3 \quad b=-7;$
- 4) $C = 2A + AB, a=4 \quad b=-6;$
- 5) $C = A - 3AB, a=-1 \quad b=9;$
- 6) $C = A - 3AB, a=-2 \quad b=8;$
- 7) $C = A - 3AB, a=-3 \quad b=7;$
- 8) $C = A - 3AB, a=-4 \quad b=6;$
- 9) $C = A - 3AB, a=5 \quad b=-5;$
- 10) $C = A - 3AB, a=-5 \quad b=5.$

Дана система линейных алгебраических уравнений.

Задание 4. Решить СЛАУ методом Гаусса.

Задание 5. Решить СЛАУ методом Крамера.

Задание 6. Решить СЛАУ методом обратной матрицы (матричным методом).

$$1) \begin{cases} 3x_1 + 4x_2 + 2x_3 = 8; \\ 2x_1 - 4x_2 - 3x_3 = -1; \\ x_1 + 5x_2 + x_3 = 0. \end{cases} \quad 2) \begin{cases} 5x_1 + 8x_2 - x_3 = 7; \\ 2x_1 - x_2 + 2x_3 = 9; \\ x_1 + 2x_2 + 3x_3 = 1. \end{cases} \quad 3) \begin{cases} 3x_1 + x_2 + x_3 = 21; \\ x_1 - 4x_2 - 2x_3 = -16; \\ -3x_1 + 5x_2 + 6x_3 = 41. \end{cases}$$

$$4) \begin{cases} 2x_1 - x_2 + 5x_3 = 4; \\ 5x_1 + 2x_2 + 13x_3 = 2; \\ 3x_1 - x_2 + 5x_3 = 0. \end{cases} \quad 5) \begin{cases} x_1 + x_2 - x_3 = -2; \\ 4x_1 - 3x_2 + x_3 = 1; \\ 2x_1 + x_2 - x_3 = 1. \end{cases} \quad 6) \begin{cases} 7x_1 - 5x_2 = 34; \\ 4x_1 + 11x_2 = -36; \\ 2x_1 + 3x_2 + 4x_3 = -20. \end{cases}$$

$$7) \begin{cases} x_1 + 2x_2 + x_3 = 4; \\ 3x_1 - 5x_2 + 3x_3 = 1; \\ 2x_1 + 7x_2 - x_3 = 8. \end{cases} \quad 8) \begin{cases} x_1 + x_2 - x_3 = 1; \\ 8x_1 + 3x_2 - 6x_3 = 2; \\ -4x_1 - x_2 + 3x_3 = -3. \end{cases} \quad 9) \begin{cases} x_1 - 2x_2 + 3x_3 = 6; \\ 2x_1 + 3x_2 - 4x_3 = 20; \\ 3x_1 - 2x_2 - 5x_3 = 6. \end{cases}$$

$$10) \begin{cases} 4x_1 - 3x_2 + 2x_3 = 8; \\ 2x_1 + 5x_2 - 3x_3 = 11; \\ 5x_1 + 6x_2 - 2x_3 = 13. \end{cases}$$

Задание 7. Вычислить скалярное произведение векторов \vec{x} и \vec{y} , если известно, что:

$$\vec{x} = \{b; 3; 1\}, \quad \vec{y} = \{a; 2; 7\}, \quad \text{где}$$

$$1) a = 1, b = -9; \quad 2) a = 2, b = -8;$$

$$3) a = 3, b = -7; \quad 4) a = 4, b = -6;$$

$$5) a = -1, b = 9; \quad 6) a = -2, b = 8;$$

$$7) a = -3, b = 7; \quad 8) a = -4, b = 6;$$

$$9) a = 5, b = -5; \quad 10) a = -5, b = 5.$$

Задание 8. Найти угол между векторами \vec{x} и \vec{y} , если известно, что:

$$\vec{x} = \{a; -1; 2\}, \vec{y} = \{-1; 5; b\}, \text{ где}$$

$$1) a = 1, b = -9; \quad 2) a = 2, b = -8;$$

$$3) a = 3, b = -7; \quad 4) a = 4, b = -6;$$

$$5) a = -1, b = 9; \quad 6) a = -2, b = 8;$$

$$7) a = -3, b = 7; \quad 8) a = -4, b = 6;$$

$$9) a = 5, b = -5; \quad 10) a = -5, b = 5.$$

Задание 9. Найти скалярное произведение векторов \vec{x} и \vec{y} , если известно, что:

$$1) \vec{x} = 3\vec{a} - 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = 5\vec{a} + 6\vec{b}, |\vec{a}| = 4, |\vec{b}| = 4, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{3};$$

$$2) \vec{x} = 3\vec{a} - 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = 5\vec{a} + 6\vec{b}, |\vec{a}| = 5, |\vec{b}| = 3, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{4};$$

$$3) \vec{x} = \vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = -3\vec{a} - 5\vec{b}, |\vec{a}| = 5, |\vec{b}| = 3, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{3};$$

$$4) \vec{x} = \vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = -3\vec{a} - 5\vec{b}, |\vec{a}| = 4, |\vec{b}| = 2, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{4};$$

$$5) \vec{x} = \vec{a} - 3\vec{b} \text{ и } \vec{y} = 3\vec{a} + \vec{b}, |\vec{a}| = 4, |\vec{b}| = 7, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{3};$$

$$6) \vec{x} = -\vec{a} - \vec{b} \text{ и } \vec{y} = 5\vec{a} - 6\vec{b}, |\vec{a}| = 3, |\vec{b}| = 8, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{4};$$

$$7) \vec{x} = -\vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = -5\vec{a} + \vec{b}, |\vec{a}| = 4, |\vec{b}| = 1, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{3};$$

$$8) \vec{x} = -2\vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = 2\vec{a} - 6\vec{b}, |\vec{a}| = 5, |\vec{b}| = 2, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{4};$$

$$9) \vec{x} = -3\vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = -5\vec{a} + 6\vec{b}, |\vec{a}| = 9, |\vec{b}| = 1, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{3};$$

$$10) \vec{x} = 3\vec{a} + 2\vec{b} \text{ и } \vec{y} = -5\vec{a} - 6\vec{b}, |\vec{a}| = 1, |\vec{b}| = 7, \text{ угол между векторами равен } \frac{\pi}{4}.$$

Задание 10. Найти площадь параллелограмма, построенного на векторах \vec{x} и \vec{y} , если известно, что:

1) $\vec{x} = 3\vec{a} - 2\vec{b}$ и $\vec{y} = 5\vec{a} + 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 4$, $|\vec{b}| = 4$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{3}$;

2) $\vec{x} = 3\vec{a} - 2\vec{b}$ и $\vec{y} = 5\vec{a} + 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 5$, $|\vec{b}| = 3$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{4}$;

3) $\vec{x} = \vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = -3\vec{a} - 5\vec{b}$, $|\vec{a}| = 5$, $|\vec{b}| = 3$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{3}$;

4) $\vec{x} = \vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = -3\vec{a} - 5\vec{b}$, $|\vec{a}| = 4$, $|\vec{b}| = 2$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{4}$;

5) $\vec{x} = \vec{a} - 3\vec{b}$ и $\vec{y} = 3\vec{a} + \vec{b}$, $|\vec{a}| = 4$, $|\vec{b}| = 7$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{3}$;

6) $\vec{x} = -\vec{a} - \vec{b}$ и $\vec{y} = 5\vec{a} - 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 3$, $|\vec{b}| = 8$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{4}$;

7) $\vec{x} = -\vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = -5\vec{a} + \vec{b}$, $|\vec{a}| = 4$, $|\vec{b}| = 1$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{3}$;

8) $\vec{x} = -2\vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = 2\vec{a} - 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 5$, $|\vec{b}| = 2$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{4}$;

9) $\vec{x} = -3\vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = -5\vec{a} + 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 9$, $|\vec{b}| = 1$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{3}$;

10) $\vec{x} = 3\vec{a} + 2\vec{b}$ и $\vec{y} = -5\vec{a} - 6\vec{b}$, $|\vec{a}| = 1$, $|\vec{b}| = 7$, угол между векторами равен $\frac{\pi}{4}$.

Задание 11. Вычислить площадь параллелограмма, построенного на векторах \vec{x} и \vec{y} , если известно, что:

$$\vec{x} = \{b; 3; 1\}, \vec{y} = \{a; 2; 7\}, \text{ где}$$

1) $a = 1, b = -9$; 2) $a = 2, b = -8$;

3) $a = 3, b = -7$; 4) $a = 4, b = -6$;

5) $a = -1, b = 9$; 6) $a = -2, b = 8$;

7) $a = -3, b = 7$; 8) $a = -4, b = 6$;

9) $a = 5, b = -5$; 10) $a = -5, b = 5$.

Задание 12. Вычислить площадь треугольника, построенного на векторах \vec{a} и \vec{b} , если известно, что:

$$1) |\vec{a}| = 1, |\vec{b}| = 4, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{6};$$

$$2) |\vec{a}| = 2, |\vec{b}| = 6, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{4};$$

$$3) |\vec{a}| = 5, |\vec{b}| = 2, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3};$$

$$4) |\vec{a}| = 7, |\vec{b}| = 6, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{6};$$

$$5) |\vec{a}| = 3, |\vec{b}| = 8, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{4};$$

$$6) |\vec{a}| = 10, |\vec{b}| = 3, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3};$$

$$7) |\vec{a}| = 7, |\vec{b}| = 3, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{6};$$

$$8) |\vec{a}| = 4, |\vec{b}| = 3, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{4};$$

$$9) |\vec{a}| = 9, |\vec{b}| = 1, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{3};$$

$$10) |\vec{a}| = 6, |\vec{b}| = 8, \alpha = \vec{a} \wedge \vec{b} = \frac{\pi}{6}.$$

Задание 13. Найти объем параллелепипеда, построенного на векторах \vec{x} , \vec{y} и \vec{z} , если известно, что:

$$\vec{x} = \{a; 5; 1\}, \vec{y} = \{1; b; -7\}, \vec{z} = \{2; -5; a+b\}, \text{ где}$$

$$1) a = 1, b = -9; \quad 2) a = 2, b = -8;$$

$$3) a = 3, b = -7; \quad 4) a = 4, b = -6;$$

$$5) a = -1, b = 9; \quad 6) a = -2, b = 8;$$

$$7) a = -3, b = 7; \quad 8) a = -4, b = 6;$$

$$9) a = 5, b = -5; \quad 10) a = -5, b = 5.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. *Богомолов Н. В., Самойленко П. И.* Математика: учебник для студентов образовательных учреждений СПО, 5-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2016. 398 с.: ил.

Дополнительная литература

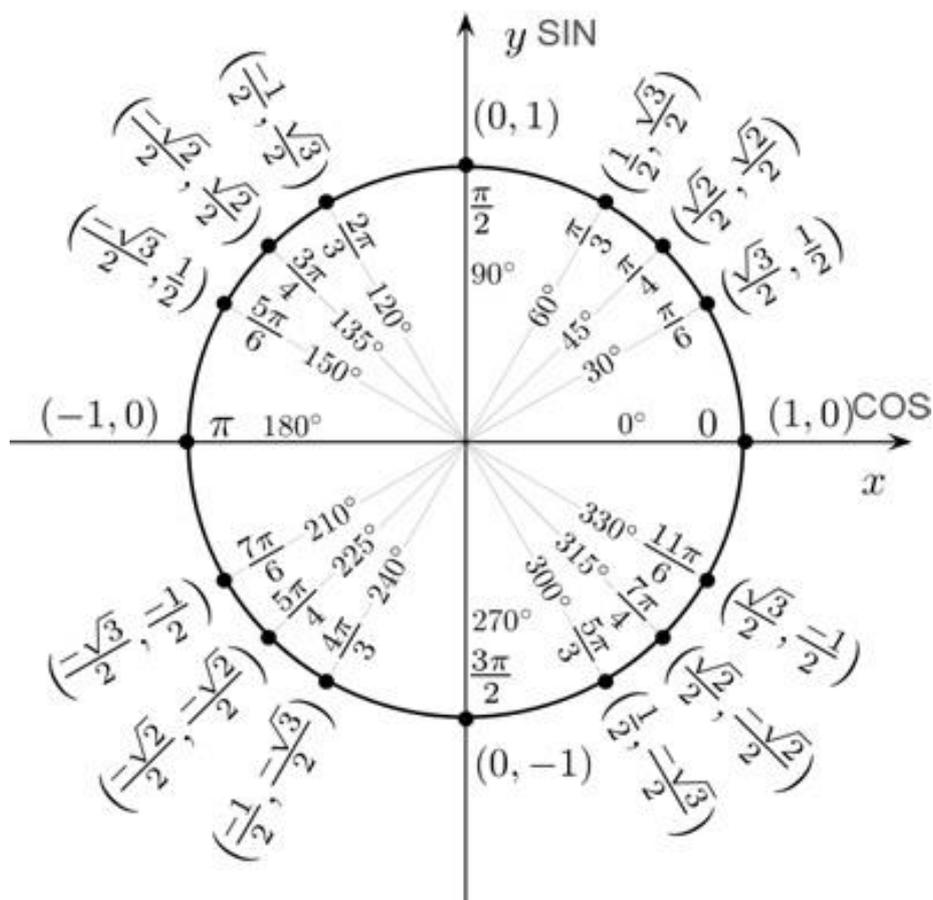
2. *Богомолов Н. В., Самойленко П. И.* Математика: учеб. для ссузов, 7-е изд., стереот. М.: Дрофа, 2010. 395 с.

3. *Богомолов Н. В., Сергиенко Л. Ю.* Сборник дидактических заданий по математике: учеб. пособие для ссузов, 4-е изд., стереот. М.: Дрофа, 2010. 236 с.

4. *Богомолов Н. В.* Сборник задач по математике: учеб. пособие для ссузов, 6-е изд., стереот. М.: Дрофа, 2012. 204 с.

5. *Омельченко В. П., Курбатова Э. В.* Математика: учеб. пособие, изд. 6-е, стереот. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 380 с.

Значения косинуса и синуса на окружности



α	0° (0 рад)	30° ($\pi/6$)	45° ($\pi/4$)	60° ($\pi/3$)	90° ($\pi/2$)	180° (π)	270° ($3\pi/2$)	360° (2π)
$\sin \alpha$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	1	0	-1	0
$\cos \alpha$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1	0	1
$\operatorname{tg} \alpha$	0	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	1	$\sqrt{3}$	Не сущ.	0	Не сущ.	0
$\operatorname{ctg} \alpha$	Не сущ.	$\sqrt{3}$	1	$\frac{\sqrt{3}}{3}$	0	Не сущ.	0	Не сущ.

Учебное издание

ИСЛАМГАЛИЕВ Дмитрий Владимирович

ПЯТКОВА Вера Борисовна

ЛИНЕЙНАЯ АЛГЕБРА

Часть 1

Учебно-методическое пособие
по разделу дисциплины «Математика»
для студентов очного обучения
среднего профессионального образования
специальности 20.02.04 – «Пожарная безопасность»

Электронное издание
Текст (визуализированный): непосредственный

Редактор изд-ва *В. В. Баклаева*
Компьютерная верстка *авторов*

Подписано к использованию *04.10.2022 г.*
Объем данных 1,49 Мб
Держатель документа: научная библиотека УГГУ

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
ФГБОУ ВО
«Уральский государственный горный университет»

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
МДК.02.03 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА И
ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АУДИТ**

Специальность

20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Направленность: Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

базовая подготовка

на базе основного общего образования

год набора: 2023

Автор: Лебедева Т.А., к.т.н., доцент

Одобрена на заседании кафедры

Природообустройства и

водопользования

(название кафедры)

Зав.кафедрой

(подпись)

Гревцев Н.В.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

Практическая работа № 1

Тема: «Расчёт выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при хранении нефти в резервуарах»

Цель работы: произвести инвентаризацию выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при хранении нефти в резервуарах.

Задание: рассчитать величину максимального и годового выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при хранении нефти в резервуарах.

Порядок выполнения.

Эксплуатация резервуара с нефтью сопровождается процессами:

- 1) вытеснения её паров;
- 2) входом в резервуар наружного воздуха

при повышении или понижении уровня нефти в резервуаре.

Эти процессы называют «дыханием» резервуара.

Различают:

1) процесс «большого дыхания», который наблюдается во время наполнения или опорожнения резервуара;

2) процесс «малого дыхания», который происходит в результате суточных колебаний температуры нефти, вызывающих изменение её объёма в силу теплового расширения.

Величина выбросов паров нефти из резервуара рассчитывается по формулам:

максимальный выброс (M, г/с)

$$M = 1,63 \cdot 10^{-5} \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot K_t^{\max} \cdot K_p^{\max} \cdot K_B \cdot V_r$$

годовой выброс (G, т/год)

$$G = \frac{0,294 \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot (K_t^{\max} \cdot K_B + K_t^{\min}) \cdot K_p^{\text{cp}} \cdot K_{06} \cdot B}{10^7 \cdot \rho_H}$$

где: P_{38} - давление насыщенных паров нефти при температуре 38°C, мм.рт. ст.;

μ - молекулярная масса паров нефти, г/моль;

Параметры P_{38} и μ для каждой марки нефти могут быть определены по температуре её кипения (Таблица 1).

K_t^{\min} , K_t^{\max} - опытные коэффициенты (рассчитываются по Таблице 2);

K_p^{cp} , K_p^{\max} - опытные коэффициенты, учитывающие особенности эксплуатации резервуара (рассчитываются по Таблице 3).

K_v - опытный коэффициент (принимается по Таблице 4).

$V_{\text{ч}}^{\max}$ - максимальный объём паровоздушной смеси, вытесняемой из резервуара во время его закачки («большое дыхание»), равный скорости перекачивания нефти, м³/час;

ρ_n - плотность нефти, т/м³;

B - количество нефти, закачиваемое в резервуар в течение года, т/год;

$n_{\text{об}}$ - коэффициент оборачиваемости, значение которого принимается по Таблице 5 в зависимости от кратности оборачиваемости резервуара $n_{\text{об}}$:

$$n_{\text{об}} = \frac{B}{\rho_n \cdot V_p}$$

V_p – объём резервуара.

Как и для всякой жидкости, плотность нефти зависит от температуры. В диапазоне температур, характерных для эксплуатируемых резервуаров, это изменение невелико, для данной задачи плотность нефти будем считать постоянной величиной, равной 875 кг/м³.

Таким образом, максимальный выброс паров нефти наблюдается во время «большого дыхания» резервуара. Эта величина зависит как от максимальной температуры нефти в резервуаре, так и от производительности насоса.

Исходные данные, необходимые для выполнения расчётного задания, приведены по вариантам.

Отчёт о выполнении расчётного задания должен содержать:

- 1) исходные данные своего варианта;
- 2) ход вычислений;

3) результаты расчётов по итоговой таблице 6.

Эксплуатация резервуара с нефтью сопровождается процессами:

1) вытеснения её паров;

2) входом в резервуар наружного воздуха

при повышении или понижении уровня нефти в резервуаре.

Эти процессы называют «дыханием» резервуара.

Различают:

1) процесс **«большого дыхания»**, который наблюдается во время наполнения или опорожнения резервуара;

2) процесс **«малого дыхания»**, который происходит в результате суточных колебаний температуры нефти, вызывающих изменение её объёма в силу теплового расширения.

Величина выбросов паров нефти из резервуара рассчитывается по формулам:

максимальный выброс (M, г/с)

$$M = 1,63 \cdot 10^{-5} \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot K_t^{\max} \cdot K_p^{\max} \cdot K_v \cdot V_r$$

годовой выброс (G, т/год)

$$G = \frac{0,294 \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot (K_t^{\max} \cdot K_v + K_t^{\min}) \cdot K_p^{\text{cp}} \cdot K_{\text{об}} \cdot B}{10^7 \cdot \rho_n}$$

где: P_{38} - давление насыщенных паров нефти при температуре 38°C, мм.рт. ст.;

μ - молекулярная масса паров нефти, г/моль;

Параметры P_{38} и μ для каждой марки нефти могут быть определены по температуре её кипения (Таблица 1).

K_t^{\min} , K_t^{\max} - опытные коэффициенты (*рассчитываются по Таблице 2*);

K_p^{cp} , K_p^{\max} - опытные коэффициенты, учитывающие особенности эксплуатации резервуара (*рассчитываются по Таблице 3*).

K_v - опытный коэффициент (*принимается по Таблице 4*).

$V_{ч}^{max}$ - максимальный объём паровоздушной смеси, вытесняемой из резервуара во время его закачки («большое дыхание»), равный скорости перекачивания нефти, м³/час;

ρ_n - плотность нефти, т/м³;

B - количество нефти, закачиваемое в резервуар в течение года, т/год;

$K_{об}$ - коэффициент оборачиваемости, значение которого принимается по Таблице 5 в зависимости от кратности оборачиваемости резервуара $n_{об}$:

$$n_{об} = \frac{B}{\rho_n \cdot V_p}$$

V_p – объём резервуара.

Как и для всякой жидкости, плотность нефти зависит от температуры. В диапазоне температур, характерных для эксплуатируемых резервуаров, это изменение невелико, для данной задачи плотность нефти будем считать постоянной величиной, равной 875 кг/м³.

Таким образом, максимальный выброс паров нефти наблюдается во время «большого дыхания» резервуара. Эта величина зависит как от максимальной температуры нефти в резервуаре, так и от производительности насоса.

Отчёт о выполнении расчётного задания должен содержать:

- 1) исходные данные своего варианта;
- 2) ход вычислений;
- 3) результаты расчётов по итоговой таблице 6.

Таблица 1

Значения давления насыщенных паров P_{38} , мм.рт.ст., и молярной массы μ , г/моль, нефти в зависимости от температуры начала кипения $t_{нк}$, °С

$t_{нк}$, °С	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
P_{38} , мм.рт.ст.	489	472	457	441	427	411	397	384	370	350
μ , г/моль	75,6	76,2	76,8	77,4	78,0	78,6	79,2	79,8	80,4	81,0

Таблица 2

Значения коэффициентов K_t от температуры нефти в резервуаре

$t_n, ^\circ\text{C}$	K_t								
Нефти и бензины									
-30	0,09	-14	0,173	+2	0,31	18	0,54	34	0,82
-29	0,093	-13	0,18	+3	0,33	19	0,56	35	0,83
-28	0,096	-12	0,185	+4	0,34	20	0,57	36	0,85
-27	0,10	-11	0,193	+5	0,35	21	0,58	37	0,87
-26	0,105	-10	0,2	+6	0,36	22	0,60	38	0,88
-25	0,11	-9	0,21	+7	0,375	23	0,62	39	0,90
-24	0,115	-8	0,215	+8	0,39	24	0,64	40	0,91
-23	0,12	-7	0,225	+9	0,40	25	0,66	41	0,93
-22	0,125	-6	0,235	10	0,42	26	0,68	42	0,94
-21	0,13	-5	0,24	11	0,43	27	0,69	43	0,96
-20	0,135	-4	0,25	12	0,445	28	0,71	44	0,98
-19	0,14	-3	0,26	13	0,46	29	0,73	45	1,00
-18	0,145	-2	0,27	14	0,47	30	0,74	46	1,02
-17	0,153	-1	0,28	15	0,49	31	0,76	47	1,04
-16	0,16	0	0,29	16	0,50	32	0,78	48	1,06
-15	0,165	+1	0,3	17	0,52	33	0,80	49	1,08
								50	1,10

Таблица 3

**Значения опытных коэффициентов K_p^{\max} и $K_p^{\text{ср}}$
в зависимости от типа резервуара**

Категория	Конструкция резервуаров	K_p^{\max} или $K_p^{\text{ср}}$	Объём резервуара, V_p , м ³			
			100 и менее	200-400	700-1000	2000 и более
<i>Средства сокращения выбросов отсутствуют</i>						
А	Наземный вертикальный	K_p^{\max}	0,90	0,87	0,83	0,80
		$K_p^{\text{ср}}$	0,63	0,61	0,58	0,56
	Заглубленный	K_p^{\max}	0,80	0,77	0,73	0,70
		$K_p^{\text{ср}}$	0,56	0,54	0,51	0,50
	Наземный горизонтальный	K_p^{\max}	1,00	0,97	0,93	0,90
		$K_p^{\text{ср}}$	0,70	0,68	0,65	0,63
Б	Наземный вертикальный	K_p^{\max}	0,95	0,92	0,88	0,85
		$K_p^{\text{ср}}$	0,67	0,64	0,62	0,60
	Заглубленный	K_p^{\max}	0,85	0,82	0,78	0,75
		$K_p^{\text{ср}}$	0,60	0,57	0,55	0,53
	Наземный горизонтальный	K_p^{\max}	1,00	0,98	0,96	0,95
		$K_p^{\text{ср}}$	0,70	0,69	0,67	0,67
В	Наземный вертикальный	K_p^{\max}	1,00	0,97	0,93	0,90
		$K_p^{\text{ср}}$	0,70	0,68	0,650	0,63
	Заглубленный	K_p^{\max}	0,90	0,87	0,83	0,80
		$K_p^{\text{ср}}$	0,63	0,61	0,58	0,56
	Наземный горизонтальный	K_p^{\max}	1,00	1,00	1,00	1,00
		$K_p^{\text{ср}}$	0,70	0,70	0,70	0,70
<i>Средства сокращения выбросов - понтон</i>						
А, Б, В	Наземный вертикальный	K_p^{\max}	0,20	0,19	0,17	0,16
		$K_p^{\text{ср}}$	0,14	0,13	0,12	0,11
<i>Средства сокращения выбросов - плавающая крыша</i>						
А, Б	Наземный вертикальный	K_p^{\max}	0,13	0,13	0,12	0,11
		$K_p^{\text{ср}}$	0,094	0,087	0,080	0,074

Таблица 4

Значения коэффициентов K_B

P_t , мм. рт. ст.	K_B	P_t , мм. рт. ст.	K_B	P_t , мм. рт. ст.	K_B
540 и менее	1,00	620	1,33	700	1,81
550	1,03	630	1,38	710	1,89
560	1,07	640	1,44	720	1,97
570	1,11	650	1,49	730	2,05
580	1,15	660	1,55	740	2,14
590	1,19	670	1,61	750	2,23
600	1,24	680	1,68	759	2,32
610	1,28	690	1,74		

Таблица 5

Значения опытных коэффициентов $K_{об}$ в зависимости от кратности оборачиваемости резервуара

n	100 и более	80	60	40	30	20 и менее
$K_{об}$	1,35	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50

Таблица 6

Результаты инвентаризации выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при хранении нефти в резервуаре

Наименование загрязняющего вещества	Величина выброса	
	максимального, г/с	годового, т/год

ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Расчёт выбросов паров нефти

№ варианта	Сведения о нефти		Сведения о резервуаре					Скорость перекачивания $V_{\text{ч}}$, м ³ /ч	Количество нефти, закачиваемое в резервуар, т/год
			Температура в резервуаре, °С		Тип резервуара	Объем, м ³	Средства сокращения выбросов		
	группа	температура начала кипения, °С	минимальная	максимальная					
1.	В	52	-27	44	Наземный горизонтальный	88	-	16	560
2.	В	53	-16	14	Заглубленный	120	-	31	1 300
3.	А	55	-18	44	Наземный вертикальный	3400	Плавающая крыша	45	27 500
4.	А	51	-28	14	Наземный вертикальный	1900	-	25	7 700
5.	В	53	-16	37	Наземный горизонтальный	120	-	15	1 040
6.	В	56	-15	10	Заглубленный	65	-	17	1 100
7.	А	51	-33	30	Наземный вертикальный	300	Понтон	28	4 600
8.	В	54	-10	11	Заглубленный	54	-	22	770
9.	А	57	-21	40	Наземный вертикальный	1200	Плавающая крыша	45	8 800
10.	А	53	-24	16	Наземный вертикальный	550	-	28	1 750

11.	В	58	-16	41	Наземный горизонтальный	90	-	21	1 900
12.	В	53	-8	17	Заглубленный	28	-	10	830
13.	А	59	-23	40	Наземный вертикальный	1500	Понтон	28	17 050
14.	В	51	-14	17	Заглубленный	110	-	26	1 200
15.	А	52	-17	27	Наземный вертикальный	1300	Плава- ющая крыша	40	15 600
16.	А	60	-4	48	Наземный вертикальный	3000	-	33	10 020
17.	В	53	-28	30	Наземный горизонтальный	95	-	21	1 760
18.	В	52	-4	13	Заглубленный	80	-	20	590
19.	А	54	-17	28	Наземный вертикальный	640	Понтон	35	13 200
20.	В	54	-9	14	Заглубленный	39	-	16	980
21.	А	51	-16	24	Наземный вертикальный	150	Плава- ющая крыша	22	2 300
22.	А	58	-24	22	Наземный вертикальный	2010	-	33	20 000
23.	В	52	-20	31	Наземный горизонтальный	115	-	25	880
24.	В	57	-20	31	Заглубленный	83	-	19	1 430

Пример расчёта выбросов паров нефти

Пусть исходные данные для расчёта имеют следующий вид:

№ варианта	Сведения о нефти		Сведения о резервуаре					Скорость перекачивания $V_{\text{ч}}$, м ³ /ч	Количество нефти, закачиваемое в резервуар, т/год
			Температура в резервуаре, °С		Тип резервуара	Объем, м ³	Средства сокращения выбросов		
	группа	температура начала кипения, °С	минимальная	максимальная					
1.	А	52	-23	26	Наземный вертикальный	2100	Понтон	34	18 00

1. По таблице 1: $t_{\text{нк}} = 52^{\circ}\text{C}$, значит:

$$P_{38} = 472 \text{ мм. рт. ст. и } \mu = 76,2 \text{ г/моль.}$$

2. 1 мм. рт. ст. = 13,6 кгс/м².

3. По таблице 2:

$$T_{\text{max.p.}} = 26^{\circ}\text{C, значит: } K_t^{\text{max}} = 0,68;$$

$$T_{\text{min.p.}} = -23^{\circ}\text{C, значит: } K_t^{\text{min}} = 0,12.$$

4. По таблице 3: нефть категории (группы) А,

конструкция резервуара – наземный вертикальный,
объём – 2000 и более м³.

Значит, $K_p^{\text{max}} = 0,8$; $K_p^{\text{cp}} = 0,56$.

5. По таблице 4: $P_{38} = 472 \text{ мм. рт. ст., т.е. } < 540$, значит, $K_b = 1,00$.

6. $V_p = 34 \text{ м}^3/\text{час}$ (по условию).

$$1 \text{ час} - 3600 \text{ сек.}, \text{ значит, } V_{\text{ч}} = \frac{34}{3600} (\text{м}^3/\text{сек.})$$

$$7. \rho_{\text{н}} = 875 \text{ кг/м}^3.$$

$$8. B = 18900 \text{ т/год} = 18900 \cdot 1000 \text{ кг/год (по условию).}$$

$$9. n_{\text{об}} = \frac{B}{\rho_{\text{н}} \cdot V_{\text{р}}} = \frac{18900 \cdot 1000}{875 \cdot 2100} = 10,3.$$

По таблице 5: т.к. $n = 20$ и меньше, значит, $K_{\text{об}} = 2,5$.

10. Рассчитаем максимальный выброс паров нефти:

$$\begin{aligned} M &= 1,63 \cdot 10^{-5} \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot K_{\text{т}}^{\text{max}} \cdot K_{\text{р}}^{\text{max}} \cdot K_{\text{в}} \cdot V_{\text{г}} = \\ &= \frac{1,63 \cdot 10^{-5} \cdot 472 \cdot 13,6 \cdot 76,2 \cdot 0,68 \cdot 0,8 \cdot 1 \cdot 34}{3600} = \frac{147}{3600} = \mathbf{0,04} \frac{\text{г}}{\text{с}}. \end{aligned}$$

11. Годовой выброс паров нефти:

$$\begin{aligned} G &= \frac{0,294 \cdot P_{38} \cdot \mu \cdot (K_{\text{т}}^{\text{max}} \cdot K_{\text{в}} + K_{\text{т}}^{\text{min}}) \cdot K_{\text{р}}^{\text{ср}} \cdot K_{\text{об}} \cdot B}{10^7 \cdot \rho_{\text{н}}} = \\ &= \frac{0,294 \cdot 472 \cdot 13,6 \cdot 76,2 \cdot (0,68 \cdot 1 + 0,12) \cdot 0,56 \cdot 2,5 \cdot 18900}{10^7 \cdot 875} = \\ &= 0,348 \frac{\text{т}}{\text{год}} = \mathbf{348} \frac{\text{кг}}{\text{год}}. \end{aligned}$$

**Результат инвентаризации выбросов в атмосферу
загрязняющих веществ при хранении нефти в резервуаре**

Наименование загрязняющего вещества	Величина выброса	
	максимального, г/с	годового, т/год
Пары нефти	0,04 г/с	0,348 т/год

Практическая работа № 2

Тема: «Расчёт выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при буровых работах (добыча угля)».

Цель работы: произвести инвентаризацию выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при буровых работах одного или нескольких буровых станков.

Задание: рассчитать выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при буровых работах одного или нескольких буровых станков в зависимости от их типа.

Порядок выполнения.

Расчёты будут выполняться с использованием Отраслевой методики расчёта количества отходящих, уловленных и выбрасываемых в атмосферу вредных веществ предприятиями по добыче угля.

Проведём расчёт выброса пыли в атмосферу при буровых работах. Известно, что бурение скважин сопровождается выделением пыли, причём мощность пыления зависит от нескольких факторов (типа бурового станка, прочности породы, её влажности и т.д.).

Валовое выделение пыли, т/год, рассчитывается по формуле (1):

$$M_{\text{вп}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n q_{ij} \cdot Q_{ij} \cdot T_{ij} \cdot K \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

где m – количество типов буровых станков, работающих в карьере;

i – номер типа буровых станков;

j – порядковый номер станка i -того типа;

n – количество станков i -того типа;

Q_{ij} – объёмная производительность бурения j -го бурового станка i -го типа, м³/ч (для станков СБШ значения Q_{ij} приведены в таблице 1);

K – коэффициент, учитывающий влажность выбуриваемого материала (при определении валовых выбросов учитывается среднее значение влажности материала за год, см. таблицу 2);

q_{ij} – удельный выброс пыли с 1 м³ выбуренной породы станком j -м станком i -го типа в зависимости от крепости пород, кг/м³, приведен в таблице 3;

T_{ij} – «чистое» время работы j -го бурового станка i -го типа в год, ч/год.

Величину массового выделения пыли, г/с, можно рассчитать по формуле (2):

$$M_{\text{мп}} = \frac{\sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{n_1} q_{ij} \cdot Q_{ij} \cdot K}{3,6} \quad (2)$$

где m_1 – количество типов одновременно работающих станков;

n_1 – количество одновременно работающих станков i -того типа.

Таблица 1

Средняя объемная производительность Q_{ij} буровых станков типа СБШ

Тип станка	Средняя объемная производительность, м ³ /ч, при крепости породы по шкале М. М. Протождьяконова					
	крепость породы					
	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14
СБШ-200	1,41	1,21	0,98	0,83	0,63	0,44
СБШ-250	2,02	1,80	1,50	1,29	0,98	0,70
СБШ-320	3,61	3,16	2,65	2,29	1,78	1,24

Таблица 2

Коэффициент, учитывающий влажность материала

При переработке материала с влажностью более 20% выбросы пыли в атмосферу отсутствуют

Влажность материала, %	До 0,5	0,6-1,0	1,1-3,0	3,1-5,0	5,1-7,0	7,1-8,0	8,1-9,0	9,1-10	10,1-11	11-20
Коэффициент K	2,0	1,5	1,3	1,2	1,0	0,7	0,3	0,2	0,1	0,01

Удельный выброс пыли при работе буровых станков q_{ij} , кг/м³

Тип станка	Средства подавления или улавливания пыли	Крепость пород угольных месторождений по шкале М. М. Протоdjяконова					
		2-4	4-6	6-8	8-10	4-6	6-8
СБШ-200	ВВП	0,6	0,9	1,4	2,4	0,9	1,9
	УСП	0,8	1,3	2,0	3,4	1,3	2,6
	БСП	20,0	32,0	49,5	84,5	32,3	64,6
СБШ-250	ВВП	0,5	0,7	1,1	1,9	0,8	1,5
	УСП	0,6	0,9	1,3	2,4	1,0	1,9
	БСП	18,0	23,5	35,5	61,0	24,1	48,3
СБШ-320	ВВП	0,6	0,9	1,4	2,4	0,9	1,9
	УСП	0,7	1,2	1,8	3,1	1,2	2,3
	БСП	15,0	29,0	44,5	77,5	29,3	58,5

Примечание. ВВП — водовоздушное пылеподавление, УСП — сухое пылеподавление, БСП — без средств пылеподавления (недопустимый или аварийный режим работы бурового станка).

Надо отметить, что гигиенический регламент на содержание пыли в атмосферном воздухе зависит от содержания в ней диоксида кремния. По этому показателю неорганические пыли разбиты на три группы.

Остановимся на одном важном моменте. Говоря о загрязнении атмосферного воздуха объектами техносферы, надо ясно понимать различие между понятиями *выделения* и *выброса* в атмосферу загрязняющих веществ. Выделение загрязняющих веществ (при механической обработке это в основном пыль) происходит непосредственно в зоне резания или иной технологической операции. В дальнейшем при помощи аспирационных и вентиляционных систем часть из этих выделяющихся ЗВ улавливается и транспортируется либо на очистку в пылегазоулавливающую установку (ПГУ), либо непосредственно в атмосферу. В процессе перемещения по вентсистеме часть загрязняющих веществ оседает на её стенках, ещё большая их часть улавливается в ПГУ (если таковая имеется).

Величина оставшегося в пылегазовоздушном потоке и поступающего за секунду в атмосферный воздух ЗВ называется *массовым выбросом*. Таким образом, выброс ЗВ всегда меньше (или равен) величине его выделения, поскольку не всё количество выделяющихся загрязняющих веществ поступает в атмосферу. Это хорошо иллюстрирует таблица 3, в которой заметно резкое увеличение удельного выброса пыли в аварийной ситуации отказа пылеочистных установок.

Исходные данные, необходимые для выполнения расчётного задания, приведены по вариантам в отдельном файле.

Отчёт о выполнении расчётного задания должен содержать:

- а) исходные данные своего варианта;
- б) ход вычислений;
- в) результаты расчётов в форме итоговой таблицы 4.

Таблица 4

**Результаты инвентаризации выбросов в атмосферу пыли
при буровых работах в угольной промышленности**

Наименование ЗВ	Величина выброса	
	массового, г/с	валового, т/год

Пример расчёта

Вариант 25

Инвентаризация выбросов в атмосферу загрязняющих веществ при буровых работах (добыча угля)

Рассчитаем выброс пыли в атмосферу при буровых работах.

Валовое выделение пыли, т/год, рассчитывается по формуле

$$M_{\text{ВП}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n q_{ij} \cdot Q_{ij} \cdot T_{ij} \cdot K \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

Исходные данные для расчёта следующие.

Влажность – 8,1%.

Крепость – 5,9 балла.

Содержание SiO₂ в пыли – 62,1%.

СБШ-200:

– количество – 3 шт.;

– $T_{1j} = 1970$ ч/год («чистое» время работы j -го бурового станка 1-го типа в год);

– тип давления – УСП.

СБШ-250:

– количество – 2 шт.;

– $T_{2j} = 3610$ ч/год («чистое» время работы j -го бурового станка 2-го типа в год);

– тип давления – ВВП.

СБШ-320:

– количество – 7 шт.;

– $T_{3j} = 3100$ ч/год («чистое» время работы j -го бурового станка 3-го типа в год);

– тип давления – УСП.

$m = 3$ (количество типов буровых станков, работающих в карьере);

$n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 7$ (количество станков i -того типа);

$Q_{1ст} = 0,98; Q_{2ст} = 1,50; Q_{3ст} = 2,65$ (объемная производительность бурения j -го бурового станка i -го типа, м³/ч; для станков СБШ значения Q_{ij} взяты из **таблицы 1**);

$K = 0,3$ (коэффициент, учитывающий влажность выбуриваемого материала; определяется по **таблице 2** с учётом влажности);

$q_{1ст} = 1,3; q_{2ст} = 0,7; q_{3ст} = 1,2$ (удельный выброс пыли с 1 м³ выбуренной породы станком j -м станком i -го типа в зависимости от крепости пород, кг/м³, определяется по таблице 4 с учётом крепости и типа бурового станка).

$$\begin{aligned} M_{вп} &= [3 (1,3 \cdot 0,98 \cdot 1970 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3}) + \\ &+ 2 (0,7 \cdot 1,50 \cdot 3610 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3}) + \\ &+ 7 (1,2 \cdot 2,65 \cdot 3100 \cdot 0,3 \cdot 10^{-3})] = \\ &= 0,3 \cdot 10^{-3} (7529,34 + 7581 + 69006) = \\ &= 0,3 \cdot 10^{-3} \cdot 84116,34 = 25,23 \text{ т/год} \end{aligned}$$

Величину массового выделения пыли, г/с, можно рассчитать по формуле:

$$M_{мп} = \frac{\sum_{i=1}^{m_1} \sum_{j=1}^{n_1} q_{ij} \cdot Q_{ij} \cdot K}{3,6} \quad (2)$$

где $m_1 = 3$ (количество типов одновременно работающих станков);

$n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 7$ (количество одновременно работающих станков i -того типа).

$$M_{мп} = \frac{3 \cdot 1,3 \cdot 0,98 \cdot 0,3 + 2 \cdot 0,7 \cdot 1,5 \cdot 0,3 + 7 \cdot 1,2 \cdot 2,65 \cdot 0,3}{3,6} = 2,35 \frac{\text{г}}{\text{с}}$$

Результаты расчетов представлены в таблице.

**Результаты инвентаризации выбросов в атмосферу пыли
при буровых работах в угольной промышленности**

Наименование ЗВ	Величина выброса	
	массового, г/с	валового, т/год
Пыль	2,35	25,23

Варианты индивидуальных заданий

№ варианта	Сведения о выбуриваемой породе			Сведения о парке буровых станков								
				СБШ-200			СБШ-250			СБШ-320		
	Крепость, баллы	Влажность, %	Содержание SiO ₂ в пыли, %	Количество, шт.	Чистое время работы, ч/год	Тип пылеподавления	Количество, шт..	Чистое время работы, ч/год	Тип пылеподавления	Количество, шт.	Чистое время работы, ч/год	Тип пылеподавления
1	2,2	7,3	4,2	3	2450	УСП	0	—	—	7	3210	ВВП
2	4,1	5,4	59,4	6	1240	ВВП	3	3540	УСП	5	1810	УСП
3	7,5	5,5	63,1	0	—	—	2	1510	УСП	1	2210	ВВП
4	3,1	6,6	3,7	1	1270	УСП	4	2470	ВВП	2	2330	УСП
5	8,6	4,0	73,8	2	2400	ВВП	4	1250	ВВП	4	2000	УСП
6	4,7	4,8	58,4	7	3100	УСП	3	1400	УСП	5	1930	ВВП
7	5,4	3,7	60,1	3	1920	ВВП	4	2420	ВВП	2	1510	УСП
8	6,9	2,2	57,6	3	1870	ВВП	4	2170	УСП	4	2470	ВВП
9	2,4	5,1	3,9	5	2400	УСП	3	1900	УСП	0	—	—
10	9,1	1,4	78,9	4	1950	ВВП	7	3210	ВВП	1	1880	ВВП
11	6,4	5,1	62,4	2	2010	ВВП	5	1810	УСП	5	1950	ВВП
12	5,3	2,7	61,4	3	1870	ВВП	3	2220	ВВП	1	3100	УСП
13	7,7	4,0	68,3	4	1990	УСП	0	-	-	2	2330	УСП
14	7,3	9,1	60,4	5	2200	УСП	1	1900	ВВП	4	2000	УСП
15	3,0	7,7	4,9	7	2000	ВВП	6	1180	УСП	3	2110	ВВП
16	8,2	2,5	76,5	1	2120	ВВП	5	2970	ВВП	0	-	-
17	5,7	3,3	58,7	0	-	-	4	1770	ВВП	7	2220	УСП
18	8,6	3,1	77,2	2	2330	УСП	0	-	-	6	1240	ВВП
19	2,2	6,5	3,8	4	2000	УСП	5	1750	УСП	6	3250	ВВП
20	4,3	3,6	59,7	1	1880	ВВП	2	2330	УСП	0	-	-
21	5,6	6,2	60,4	5	1950	ВВП	5	2650	ВВП	5	2400	УСП
22	6,4	2,8	59,7	7	3100	УСП	4	2120	УСП	5	2400	УСП
23	8,7	3,4	74,5	2	3000	ВВП	5	3040	ВВП	0	-	-
24	3,4	4,8	4,4	0	-	-	6	1990	УСП	7	3100	УСП

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов, А. К. Экологическая экспертиза проектов : учебное пособие / А. К. Соколов. — Иваново : ИГЭУ, 2019. — 176 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/154588> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

2. Василенко, Т. А. Оценка воздействия на окружающую среду и экологическая экспертиза инженерных проектов : учебное пособие / Т. А. Василенко, С. В. Свергузова. — 2-е изд., испр. и доп. — Вологда : Инфра-Инженерия, 2019. — 264 с. — ISBN 978-5-9729-0260-6. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/124607> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Кравцова, М. В. Экологическая экспертиза : учебное пособие / М. В. Кравцова. — Тольятти : ТГУ, 2020. — 122 с. — ISBN 978-5-8259-1440-4. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/157010> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

4. Ефимова, Т. Н. Экологическая экспертиза : учебное пособие / Т. Н. Ефимова, К. А. Копылов. — Йошкар-Ола : ПГТУ, 2020. — 104 с. — ISBN 978-5-8158-2197-2. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/170669> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

5. Лесовская, М. И. Экологическая экспертиза : учебное пособие / М. И. Лесовская. — Красноярск : КрасГАУ, 2020. — 96 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/225161> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

6. Сытник, Н. А. Экологическое проектирование и экспертиза : учебник / Н. А. Сытник. — Керчь : КГМТУ, 2020. — 213 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/174789> (дата обращения: 29.09.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
МДК.04.01 ПРОБООТБОРЩИК**

Специальность

**20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИРОДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ**

Направленность: Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

базовая подготовка

на базе основного общего образования

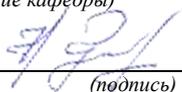
год набора: 2023

Автор: Якупов Д. Р., к.г.-м.н.

Одобрена на заседании кафедры
Природообустройства и
водопользования

(название кафедры)

Зав.кафедрой



(подпись)

Гревцев Н.В.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

ОГЛАВЛЕНИЕ

- 1. Лабораторная работа №1. Определение морфологического состава отхода производства и потребления гравиметрическим методом.**
 - 1.1. Назначение и область применения
 - 1.2. Средства измерения
 - 1.3. Требования к условиям измерений
 - 1.4. Метод измерений
 - 1.4.1. Порядок выполнения измерений
 - 1.5. Обработка результатов измерений
 - 1.6. Требования Безопасности и охраны труда

- 2. Лабораторное занятие №2. Определение метеорологических показателей при проведении природоохранных мероприятий. Методика наблюдений и обработки результатов.**
 - 2.1. Метеорологические станции
 - 2.2. Атмосферное давление
 - 2.3. Температура и влажность воздуха
 - 2.3.1. Психрометр Августа
 - 2.3.2. Аспирационный психрометр
 - 2.3.3. Гигрометр
 - 2.3.4. Минимальный и максимальный термометры
 - 2.4. Последовательность проведения наблюдений в психрометрической будке
 - 2.5. Ветер
 - 2.6. Атмосферные осадки
 - 2.7. Продолжительность солнечного сияния
 - 2.8. Облачность
 - 2.9. Солнечная радиация
 - 2.10. Порядок проведения работы и её оформление

- 3. Лабораторная работа №3. Отбора и подготовка пробы почвы для физико-химического анализа. Оформление сопроводительного талона. Определение рН водной вытяжки, влагосодержание пробы почвы.**
 3. Методы определения степени засоленности
 - 3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов

- 3.2. Определение степени засоленности кондуктометрическим методом
 - 3.2.1. Аппаратура и реактивы
 - 3.2.2. Проведение анализа
 - 3.2.3. Обработка результатов
 - 3.2.4. Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика)
- 3.3. Колориметрическое определение рН
 - 3.3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов
 - 3.3.2. Проведение анализа
 - 3.3.3. Обработка результатов
- 3.4. Определение рН водной вытяжки потенциометрическим методом
 - 3.4.1. Аппаратура и реактивы
 - 3.4.2. Приготовление водной вытяжки
 - 3.4.3. Проведение анализа
- 3.5. Определение влагосодержание пробы почвы
 - 3.5.1. Средства измерения
 - 3.5.2. Требования к условиям измерений
 - 3.5.3. Порядок выполнения измерений
 - 3.5.4. Обработка результатов измерений

4. Требования Безопасности и охраны труда

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА И
ПОТРЕБЛЕНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Цель работы: Ознакомиться с методикой отбора пробы отходов потребления и методикой определения морфологического состава отхода.

1.1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Морфологический состав твёрдых отходов производства и потребления - это содержание в них отдельных компонентов, значительно отличающихся между собой по происхождению, химическому составу и свойствам (бумага, картон, пищевые отходы, дерево, металл, текстиль, кости, стекло, кожа и резина, камни, полимерные материалы, прочее (неклассифицируемые материалы) и отсев.

К отходам производства относят остатки сырья, материалов, веществ, полуфабрикатов, изделий и иных продуктов, образовавшихся в процессе производства продукции, выработки энергии или выполнения работ (услуг) и утративших полностью или частично исходные потребительские свойства; бракованная продукция; вмещающие и вскрышные породы, образующиеся при добыче полезных ископаемых; побочные и попутные продукты; улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод твердые вещества; сельскохозяйственные отходы.

К отходам потребления относят все образующиеся в результате потребления и/или эксплуатации готовой продукции виды отходов, включая твердые коммунальные (бытовые) отходы, медицинские и биологические отходы, упаковочные отходы, а также отходы, образующиеся при функционировании культурно-бытовых, учебных учреждений, организаций и предприятий торговли и общественного питания и других предприятий и организаций общественного назначения; остатки веществ, материалов, предметов, изделий, частично или полностью утратившие свои первоначальные потребительские свойства в результате физического или морального износа в процессах потребления и (или) эксплуатации, а также получившие несовместимые с их дальнейшим использованием повреждения в результате нештатных ситуаций.

Морфологический состав характеризует соотношение отдельных составляющих твердых отходов производства и потребления (однородных групп отходов), выраженное в процентах к общей массе.

1.2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ

- Весы лабораторные (II) класс точности
- Емкость для пробы
- Щипцы
- Пластиковый лоток для взвешивания компонентов анализируемого отхода

1.3. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$
- атмосферное давление (84-106) кПа
- относительная влажность не более 80 % при 25°C

1.4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения - гравиметрический, основанный на точном измерении массы каждой составной части отхода с дальнейшим определением процентного содержания в общей массе отхода.

1.4.1 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ Пробу твердых отходов, доставленную в лабораторию, взвешивают для определения общей массы ($M_{\text{пробы}}$), и при необходимости распределяют на лотке ровным слоем и оставляют на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы для достижения воздушно-сухого состояния ($M_{\text{пробы}}^{\text{воз. сух}}$)

Затем пробу разбирают щипцами в предварительно подготовленные емкости (или лотки) по составу (бумага, картон, текстиль, стекло, пластмасса, пищевые отходы, камни, кости, резина, кожа, древесина, металлический лом цветной и черный, уличный смет и прочие, не поддающиеся классификации). Отдельные составляющие компоненты взвешивают, определяя их процентное соотношение к общей массе отхода, взятого на анализ.

1.5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Содержание каждой составной части отхода $X_{\text{комп}}$ % определяют в весовых процентах по отношению к общему весу отхода по формуле:

$$X_{\text{комп}} = M_{\text{комп}} / M_{\text{пробы}}^{\text{воз. сух}} * 100\%$$

где $M_{\text{комп}}$ - масса отдельного компонента отхода, г;

$M_{\text{пробы}}^{\text{воз. сух}}$ - общая масса отхода, г.

1.6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

1.6.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускают студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

1.6.2. Разбирать отходы необходимо исключительно в спецодежде (халате), перчатках и марлевых повязках. После окончания работы халаты, повязки, перчатки передать на обработку дезинфицирующими растворами.

1.6.3. После окончания проведения лабораторной работы необходимо прибрать рабочее место.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ. МЕТОДИКА НАБЛЮДЕНИЙ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Цель работы: ознакомление с приборами и методикой метеорологических наблюдений при проведении природоохранных мероприятий.

2.1. Метеорологические станции

Основными задачами метеорологической службы являются: проведение наблюдений, обработка полученных данных, накопление и обобщение данных о метеорологическом режиме, обеспечение предприятий сведениями о погоде, а также предупреждение об опасных для производства метеорологических явлениях.

Метеорологическая станция оборудуется на специальной площадке. Она должна быть расположена на ровной открытой поверхности вдали от крупных сооружений и водоёмов и удалена от небольших препятствий (отдельные дома, деревья и т. д.) на расстояние не менее 10-тикратной высоты этих препятствий; а от значительных (лес, большие группы построек и пр.) на расстояние 20-тикратной высоты.

Метеорологическая площадка делается квадратной формы (20 x 20 м), одна из её сторон обращена с севера на юг. Площадка засыпается песком толщиной не менее 10 см и ограждается металлической сеткой высотой около 150 см.

На метеорологической площадке устанавливаются (рис. 1.1):

- психрометрическая будка;
- будка для самописцев БС-1;
- флюгеры ФВЛ и ФВТ;
- осадкомер Третьякова 0-1;
- компенсационный испаритель системы Топольницкого Н.М.;
- снегомерные рейки, мерзлотомер;
- барометр ртутный (устанавливается в помещении метеостанции).

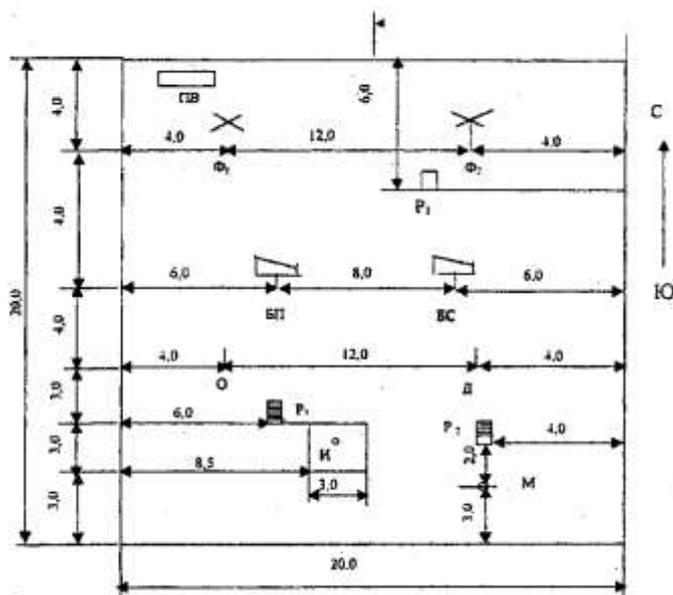


Рис1.1 Метеорологическая площадка:

Ф1 - флюгер с легкой доской; Ф2 - флюгер с тяжелой доской; БП - будка психрометрическая; БС - будка для самописцев; О - осадкомер Третьякова, И- испаритель Топольницкого; Р₁, Р₂, Р₃ - снегомерные рейки; мерзлотомер, ПВ - павильон для приборов.

В отдельных случаях организуется метеорологический пост. Метеорологический пост оборудуется на такой же площадке, что и метеостанция. На площадке устанавливаются:

- психрометрическая будка БП - 1;
- флюгеры ФВЛ и ФВТ;
- осадкомер Третьякова или дождемер Давитая;
- испаритель Топольницкого Н.М.

На производственных участках сельскохозяйственных и торфяных предприятий организуется пункт наблюдения за осадками. Пункт для наблюдения за осадками оборудуется осадкомером или дождемером Давитая. Осадкомер (или дождемер) устанавливается в непосредственной близости от полевого гаража.

2.2. Атмосферное давление

Атмосферное давление представляет собой гидростатическое давление столба атмосферы, обусловленное весом всех вышележащих слоев воздуха. На метеостанциях давление измеряется ртутным чашечным барометром и anerоидом. Непрерывная

регистрация атмосферного давления производится с помощью барографа. Наблюдения по барометру производятся в следующем порядке:

1. берем отсчет по термометру с точностью до 0,1 °;
2. после легкого постукивания по оправе барометра, устанавливают нулевую отметку по вершине мениска;
3. производится отсчет по шкале барометра и нониусу с точностью до 0,1 мб (мм).

В полученный отсчет вводятся следующие поправки:

- инструментальная поправка (+1,32 мбар);
- поправка для проведения показаний барометра к ускорению силы тяжести (поправка вычисляется по широте станции и высоте барометра над уровнем моря), (-0,02 мбар);
- поправка на приведение показаний барометра, К, 0 °С.

Первая и вторая поправки суммируются и являются постоянными для данной станции. Поправка на температуру принимается по специальным таблицам или вычисляется по формуле:

$$\Delta V_t = V_t \cdot t \cdot 0,000163.$$

Таблица 1.3

Результаты замеров атмосферного давления

Термометр при барометре, °С	Отсчет	Общая поправка на барометр	Исправленная величина
Барометр, мб			

Единицей измерения давления в системе СИ является Паскаль (Па), шкала барометра и лента барографа отградуированы в миллибарах или в мм рт. ст.; (1 мм рт. ст. = 133 Па; 1 бар = 10⁵ Па).

2.3. Температура и влажность воздуха

Температура является одной из основных термодинамических характеристик состояния воздуха. Она измеряется в градусах Цельсия, т. е., по 100-градусной шкале. Так как в приземном слое температура зависит, главным образом, от расстояния до подстилающей поверхности, принято измерять температуру воздуха на высоте 2 м от поверхности земли.

Температура воздуха измеряется сухим термометром психрометра, максимальным ртутным и минимальным спиртовым термометрами. Непрерывная запись изменения

температуры воздуха за сутки или неделю производится с помощью самописца - термографа.

Влажность воздуха измеряется психрометром и волосяным гигрометром; вычисления производятся по специальным таблицам или формулам.

Непрерывная запись измерений относительной влажности воздуха за сутки или неделю производится с помощью самописца - гигрографа.

Психрометр, волосной гигрометр, ртутный максимальный и спиртовой минимальный термометры устанавливаются в психрометрическую будку, которая защищает их от осадков и сильных порывов ветра, а также исключает влияние солнечной радиации на показания приборов. Самописцы устанавливаются в будку для самописцев. Принцип действия и устройство самописцев приведены в инструкции к ним.

2.3.1. Психрометр Августа

Психрометр состоит из двух одинаковых термометров (сухого и смоченного), установленных вертикально в психрометрической будке. Резервуар правого (смоченного) термометра обертывается батистом, конец которого опущен в психрометрический стаканчик с дистиллированной водой. Психрометрический стаканчик должен быть всегда наполнен водой.

Для получения достоверных данных о влажности необходим тщательный уход за батистом на смоченном термометре. Батист должен быть всегда чистым, мягким и влажным, если он загрязнится, станет жестким и недостаточно смачивается, его необходимо сменить.

Осенью при температуре ниже 0°C , психрометрический стаканчик переносится из будки в помещение станции. При этом, на смоченном термометре батист обрезается на 2 - 3 мм ниже резервуара и туго затягивается ниткой под резервуаром. В таком виде батистовая повязка должна сохраняться в течение всего зимнего периода наблюдений.

За полчаса до начала наблюдений в зимний период в стаканчик с водой комнатной температуры погружается резервуар смоченного термометра и выдерживается до тех пор, пока температура термометра не станет выше 0°C . Если температура смоченного термометра была положительной, то за 10 мин до снятия показаний производится дополнительное смачивание батиста. После этого термометр устанавливается на свое место и в срок наблюдения берется отсчет.

2.3.2. Аспирационный психрометр

Аспирационный психрометр можно использовать для определения влажности и температуры воздуха в помещении и на открытом воздухе. Психрометр состоит из двух одинаковых ртутных термометров, закрепленных в специальной оправе имеющей

заводной механизм с вентилятором, протягивающий воздух около резервуаров термометров. Благодаря протеканию потока воздуха вокруг резервуаров, сухой термометр будет показывать температуру потока воздуха, а показания смоченного термометра будут меньше, так как он будет охлаждаться вследствие испарения воды с поверхности батиста, облегчающего его резервуар. Влажность воздуха определяется по показаниям сухого и смоченного термометров по специальным психрометрическим таблицам или психрометрическому графику, а температура воздуха - по показаниям сухого термометра.

2.3.3. Гигрометр

Гигрометр предназначен для определения относительной влажности воздуха при температуре его ниже минус 10°C. Принцип действия его основан на том, что при уменьшении относительной влажности воздуха волос укорачивается и стрелка перемещается в соответствующую сторону, при увеличении - волос удлиняется и стрелка перемещается в противоположную сторону.

2.3.4. Минимальный и максимальный термометры

Для определения минимальной температуры воздуха за период времени установленными сроками наблюдений применяется спиртовой минимальный термометр, установленный в психрометрической будке горизонтально. В капилляре термометра в столбике спирта находится стеклянный штифт с головками на концах, по положению которого и определяется минимальная температура.

Для приведения минимального термометра в рабочее состояние следует поднять его резервуаром вверх, пока головка штифта не войдет в соприкосновение с поверхностью спирта в капилляре. При понижении температуры столбик спирта уменьшается и, благодаря поверхностному натяжению пленки, увлекает штифт, который перемещается по шкале в сторону понижения температуры. Когда же температура повышается, столбик спирта увеличивается, а штифт остается на месте. Конец штифта, находящийся ближе к поверхности столбика спирта, покажет самую низкую температуру.

Для определения максимальной температуры воздуха за период времени между сроками наблюдений применяется ртутный максимальный термометр. В дно резервуара впаян узкий стеклянный штифт, конец которого входит в капилляр, затрудняя свободное проникновение ртути. При повышении температуры ртуть вытесняется в капилляр; при понижении - она не опускается снова в резервуар, так как недостаточные силы внутреннего сцепления. Таким образом, деление, до которого поднялся столбик ртути, указывает на максимальную температуру. Для подготовки термометра к следующему наблюдению его надо встряхнуть, чтобы ртуть переместилась в резервуар. Термометр располагается в будке горизонтально, выше минимального термометра, резервуаром на

восток и с небольшим наклоном.

2.4. Последовательность проведения наблюдений в психрометрической будке

Отсчитывают и записывают показания сухого и смоченного термометров, гигрометра, спиртового минимального термометра по концу столбика спирта ("спирт") и по концу штифта ("штифт"), максимального термометра.

Встряхивают максимальный термометр и отсчитывают его показания после встряхивания.

Подводят штифт минимального термометра к поверхности спирта в капилляре.

Повторно отсчитывают показания сухого термометра. Результаты измерений заносят в таблицу 1.4.

Таблица 1.4.

Результаты измерений температуры и относительной влажности воздуха

Число		Время (московское декретное данного пояса)		
9				
Наименование прибора		отсчет	поправка	исправленная величина
Сухой термометр			-0,2	
Смоченный термометр			-0,1	
Минимальный термометр	спирт		0,0	
	штифт		0,0	
Максимальный термометр	отсчет		-0,1	
	после встряхивания		+0,1	
Гигрометр				
Психрометр	смоченный		---	
	сухой		---	
Показания выписанные с психометрических таблиц				
Абсолютная влажность, мбар			---	
Относительная влажность, %			---	
Недостаток насыщения, мбар			---	

После записи результатов измерений к показаниям термометров вводятся поправки. Поправки суммируются с показаниями термометров и записываются в графу

"исправленная величина".

2.5. Ветер

Ветер представляет собой горизонтальное движение воздуха над земной поверхностью и характеризуется скоростью и направлением перемещения.

Под скоростью ветра понимают расстояние, на которое перемещаются частицы воздуха за единицу времени; скорость ветра измеряется в метрах в секунду (м / с).

Направление ветра, т. е., откуда перемещается воздух, определяется углом между географическим меридианом и направлением на точку горизонта откуда дует ветер. Направление измеряется в градусах от геометрического севера по ходу часовой стрелки (от 0 до 360 °) или в румбах. На метеорологических станциях направление ветра определяется по 16 румбам. Наблюдения за ветром включают измерение средней скорости ветра и его максимального значения (при порывах) за промежуток времени 2 мин., а также определение среднего направления ветра за то же время.

Скорость и направление ветра измеряют анеморумбометром (анеморум-бографами) или при помощи флюгеров. На метеорологических станциях торфяной промышленности устанавливают флюгер с легкой доской (ФВЛ).

Направление ветра определяется при помощи флюгарки с противовесом и горизонтально расположенного сектора с 8-ю штифтами. Один из данных штифтов обозначен буквой С (север).



Рис. 1.2. Сектор для определения скорости ветра

Скорость ветра определяется по положению доски - пластинки на вертикальном секторе с 8-ю штифтами (рис. 1.2), в соответствии с данными табл. 1.5.

Определение скорости ветра

Положение легкой доски флюгера	Штифты													
	0	0-1	1	1-2	2	2-3	3	3-4	4	4-5	5	5-6	6	6-7
Скорость ветра, м/с	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	17

Флюгер устанавливают на высоте 10 - 12 м и ориентируют таким образом, чтобы

направление штифта "С" совпадало с направлением на географический север, т. е. соответствовало направлению полуденной линии.

2.6. Атмосферные осадки

Наблюдения за осадками включают определение вида осадков (жидкие, смешанные, твердые), их интенсивности, времени выпадения и количества.

Количество осадков определяется высотой слоя воды в мм, образовавшегося на горизонтальной поверхности при отсутствии стока, просачивания и испарения. С достаточной точностью можно принять, что 1 мм соответствует 1 кг воды на 1 м².

Количество осадков измеряют при помощи осадкомера Третьякова или полевого дождемера Давитая.

Комплект осадкомера состоит из двух цилиндрических ведер с крышкой, тагана для установки ведер, ветровой защиты, двух измерительных стаканов и крепежных деталей.

Площадь приемной части ведра 200 см². Измерительный стакан осадкомера имеет 100 делений с ценой каждого деления 2 см³. Такая цена деления соответствует 0,1 мм высоты слоя воды в ведре.

Осадкомер устанавливают на специальной подставке так, чтобы приемная поверхность прибора находилась на высоте 2 м от Земли и была строго горизонтальна.

Измерение количества осадков проводят в следующей последовательности. Накрывают крышкой ведро, находящееся в осадкомере, вынимают его из гнезда, на его место ставят другое (пустое) ведро. Количество жидких осадков измеряют сразу же после прихода в помещение. Для этого переливают воду из ведра в измерительный стакан до тех пор, пока из ведра не перестанет капать. Измерительный стакан ставят на горизонтальную поверхность так, чтобы уровни воды и глаз совпадали. Отсчет производят по нижнему краю мениска. К каждому измеренному количеству осадков прибавляют поправку на смачивание ведра. Для жидких осадков она равна 0,2 мм, если уровень воды в измерительном стакане на середине первого деления или выше; если уровень воды ниже середины первого деления, то вводится поправка 0,1 мм.

Например, после слива осадков в стакан, уровень воды находился на 40 делении. Следовательно, осадки составили $40 \times 0,1 + 0,2 = 4,2$ мм.

При выпадении твердых осадков ведро переносят в теплое помещение, чтобы снег, град, крупа растаяли. Далее измерения идут в обычном порядке.

В ряде пунктов вместо осадкомеров устанавливают полевой дождемер Давитая, представляющий собой стеклянную цилиндрическую мензурку с делениями, отградуированными по величине осадков в мм. В этом случае измерения сводятся к

отсчету по нанесенной на стенке мензурки шкале.

Интенсивность осадков определяется по показаниям плювиографа. Плювиограф представляет собой металлический цилиндр для сбора осадков с приемной поверхностью 500 см^2 . Из цилиндра вода попадает в поплавковую камеру. К поплавку присоединено перо самописца. На ленте регистрирующего устройства отмечается количество осадков и время их выпадения. Зная эти величины, можно вычислить интенсивность осадков.

2.7. Продолжительность солнечного сияния

Продолжительность солнечного сияния определяется в часах за сутки (месяц, год). Для его определения применяется гелиограф универсальной модели. Принцип действия гелиографа основан на свойстве стеклянного шара собирать в фокусе падающие на него солнечные лучи и прожигать расположенную за шаром картонную ленту. По длине прожженной части ленты судят о продолжительности солнечного сияния.

2.8. Облачность

Облачность - это степень покрытия небосвода облаками различных форм и ярусов. Облаком называется видимое скопление продуктов конденсации или сублимации водяного пара на некоторой высоте в свободной атмосфере. По составу облака делятся на водяные, ледяные, смешанные. Определение количества облаков ведется по одиннадцати балльной системе (0-10 баллов). При отсутствии облаков или наличии их менее половины балла принимается 0 баллов, при полном покрытии небосвода облаками - 10 баллов. Классификации форм облачности базируется на различиях внешнего вида, высоты основания и толщины слоя облаков. В зависимости от высоты нижней границы облака разделяются на три яруса; верхний выше 6 км, средний (2 - 6 км) и нижний (до 2 км). Во время наблюдений определяется общая облачность в баллах, а также количество облаков нижнего яруса. Наблюдения - визуальные.

2.9. Солнечная радиация

Солнечная радиация - количество теплоты, поступающее на единицу земной поверхности в единицу времени. Измеряется она в $\text{Вт} / \text{м}^2$.

Для изучения солнечной радиации используются различные приборы. Большинство из них построено на принципе превращения лучистой энергии в тепловую, а тепловой - в термоток, который измеряется чувствительными гальванометрами.

Для измерения прямой солнечной радиации применяется пиргелиометры и актинометры, суммарной и рассеянной - пиранометры, эффективного излучения - пиргеометры, радиационного баланса - балансомеры.

2.10. Порядок проведения работы и её оформление

В процессе проведения работы необходимо ознакомиться с конструкцией метеорологических приборов, принципом их действия, установкой на метеорологической площадке (по схеме или на макете).

Отсчёт по шкале барометра-анероида, введение поправок, запись результатов измерений. Отсчёт по ленте барографа.

Установка приборов в психрометрическую будку, отсчёты по психрометрическим, максимальному и минимальному термометрам, гигрометру; введение поправок, запись результатов измерений в таблицу 1.4.

Снятие показаний по аспирационному психрометру, установленному в крупногабаритной сушильной камере.

Определение по психрометрическим таблицам относительной, абсолютной влажности и недостатка насыщения воздуха по показаниям психрометров.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3.
ОТБОРА И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ ПОЧВЫ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ОФОРМЛЕНИЕ СОПРОВОДИТЕЛЬНОГО ТАЛОНА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ, ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ ПРОБЫ ПОЧВЫ.

Цель работы: Ознакомиться с приборами применяемые для определения pH водной вытяжки, влагосодержание, потерю массы при прокаливании пробы почвы. Ознакомиться с методикой определения pH водной вытяжки, влагосодержание пробы почвы.

3. Методы определения степени засоленности

3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов

Пробу грунта, высушивают, растирают и просеивают через сито 1 мм. Навеску воздушно-сухого грунта взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0.1 г до получения пробы массой 25-30 г. и помещают в коническую колбу затем заливают пятикратным количеством дистиллированной воды (в соотношении 1:5) с использованием мерного цилиндра. Для грунта с содержанием органического вещества более 50 % количество дистиллированной воды увеличивают до соотношения 1:10. Колбу закрывают резиновой пробкой и перемешивают в течение 10 - 15 мин, после чего суспензию фильтруют через сухой складчатый бумажный фильтр (как правило, двойной) в колбу-приемник. Фильтр помещают в воронку так, чтобы он лежал на 0,5 - 1 см ниже края воронки. Мутные фильтраты возвращают на фильтр до тех пор, пока они не станут прозрачными. По окончании фильтрования прозрачные фильтраты перемешивают и используют для анализа.

3.2. Определение степени засоленности кондуктометрическим методом

Настоящий метод распространяется на глинистые, песчаные, крупнообломочные (в части их заполнителя) и органоминеральные грунты и устанавливает кондуктометрический метод определения общей засоленности при хлоридном типе их засоления.

Сущность метода заключается в измерении удельной электрической проводимости водной вытяжки из грунтов с помощью кондуктометра. Метод дает относительное представление об общем количестве водорастворимых солей в водной вытяжке из грунтов.

3.2.1. Аппаратура и реактивы

Кондуктометр с диапазоном измерений от 0.01 до 20 мСм и погрешностью измерений не более 5%.

Термометр лабораторный с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С.

Весы лабораторные 2-го класса точности и 4-го класса точности.

Посуда мерная лабораторная не ниже 2-го класса точности (цилиндры, мензурки).

Секундомер

Шкаф сушильный с терморегулятором

Стеклянная посуда (стаканы, колбы конические, воронки, эксикаторы и др.).

Бумага фильтровальная

Калий хлористый по ГОСТ 4234

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

3.2.2. Проведение анализа

В фильтрат водной вытяжки, приготовленный погружают датчик кондуктометра и измеряют электрическую проводимость. После каждого измерения датчик тщательно промывают водой и промокают фильтровальной бумагой. Если прибор не имеет температурного компенсатора, измеряют температуру водной вытяжек, находящихся в аналогичных условиях. Результаты определений записывают в журнал.

3.2.3 Обработка результатов

Удельную электрическую проводимость анализируемой водной вытяжки X , мСм/см, вычисляют по формуле

$$X = a \cdot C \cdot K,$$

где a - измеренная электрическая проводимость вытяжки мСм;

C - константа кондуктометрической ячейки (датчика), см⁻¹;

K - коэффициент температурной поправки.

3.2.4. Определение константы кондуктометрической ячейки (датчика)

Датчик кондуктометра погружают в раствор хлористого калия молярной концентрации с $KCl = 0,01$ моль/дм³ и измеряют электрическую проводимость.

Константу датчика C , см⁻¹ вычисляют по формуле

$$C = \frac{1,41}{a \cdot K}$$

где 1,41 — удельная электрическая проводимость раствора хлористого калия молярной концентрации $c(\text{KCl}) = 0,01$ моль/дм³ при температуре 25 °С. мСм/см;

α — измеренная электрическая проводимость раствора хлористого калия молярной концентрации $c(\text{KCl}) = 0,01$ моль/дм³. мСм;

K — коэффициент температурной поправки.

Если прибор имеет температурный компенсатор, коэффициент температурной поправки равен единице. При отсутствии температурного компенсатора измеряют температуру раствора хлористого калия с помощью лабораторного термометра и находят значение коэффициента по таблице Б.1.

**Таблица Б.1 Коэффициент температурной поправки
при различных температурах раствора**

Температура раствора, °С	K
15	1,254
16	1,224
17	1,196
18	1,168
19	1,142
20	1,118
21	1,092
22	1,067
23	1,044
24	1,021
25	1,000
26	0,979
27	0,960
28	0,941
29	0,923
30	0,906

3.3. Колориметрическое определение рН

Колориметрический метод определения рН растворов основан на свойстве кислотно-основных индикаторов изменять свою окраску в зависимости от активности ионов водорода в определенном интервале рН.

Индикаторные бумаги представляют собой полоски хроматографической бумаги, пропитанные индивидуальными или смешанными кислотно-основными индикаторами («универсальные»). Определять рН при помощи индикаторной бумаги возможно только в растворах с не очень высокой концентрацией солей и в отсутствие сильных окислителей.

Индикаторная бумага выпускается в виде книжечек по 100 полосок; она очень чувствительна к свету, влажности и действию паров веществ кислотного или основного характера. При правильном хранении индикаторные бумаги не теряют химических свойств в течение 2-4 лет.

3.3.1. Приготовление водной вытяжки из грунтов

Для анализа используют фильтраты водных вытяжек, приготовленных по пункт 3.1

3.3.2. Проведение анализа

Для определения рН полоску реактивной бумаги на несколько секунд погружают в испытуемый раствор, либо наносят испытуемый раствор на бумагу стеклянной палочкой, либо прикладывают полоску бумаги к влажной пробе.

3.3.3. Обработка результатов

При изменении значения рН в широких пределах происходят заметные на глаз изменения окраски индикаторная бумага. В **таблице 1** и на **рисунке 1** приведены данные об отечественных индикаторных бумагах. Результаты определений записывают в журнал.

Таблица 9.

Индикаторные бумаги

Наименование бумаги	Интервал рН перехода окраски	Окраска индикатора	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метилловая оранжевая	3,1 – 4,4	Красная	Жёлтая
Конго красная	3,0 – 5,2	Синяя	Красная
Лакmoidная синяя	4,0 – 6,4	»	»
Лакмусовая красная	6,0 – 8,0	Бледно-розовая	Синяя
Лакмусовая нейтральная	6,0 – 8,0	Красная	»
Лакмусовая синяя	6,0 – 8,0	»	»
Куркумовая	8,0 - 10,2	Жёлтая	Красно-коричневая
Фенолфталеиновая	8,0 – 9,6	Белая	Красная

Или

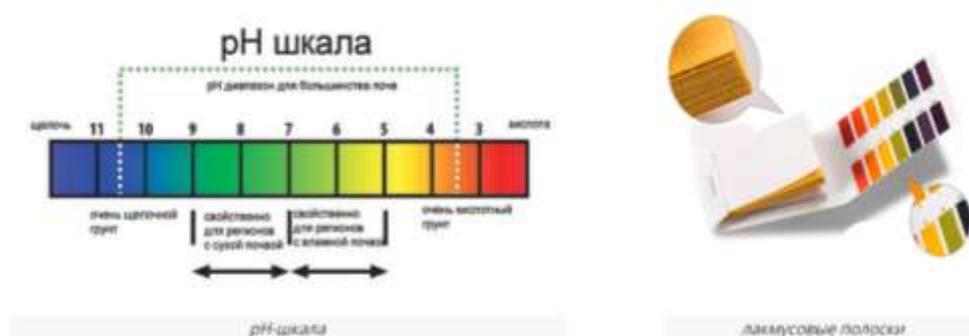


Рис. 1 Шкала изменения цвета лакмусовой бумаги по уровню кислотности водной суспензии

3.4. Определение pH водной вытяжки потенциометрическим методом

Потенциометрия - электрохимический метод анализа, заключающийся в измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией (точнее, активностью) потенциалопределяющего компонента в растворе. Потенциал всякого электрода можно измерить только по отношению к какому-либо постоянному потенциалу другого электрода.

3.4.1. Аппаратура и реактивы

pH-метр или иономер с погрешностью измерений не более 0.05 pH.

Электрод комбинированный.

Калий хлористый по ГОСТ 4568

3.4.2. Приготовление водной вытяжки

Для анализа используют фильтраты водных вытяжек, приготовленных по 3.1.

3.4.3. Проведение анализа

Комбинированный электрод следует закрепить в штативе и подключить к гнезду «ИЗМ.». Термодатчик закрепить в штативе и подключить к гнезду «ТД».

Для включения прибора нажать кнопку включения прибора и удерживать ее в течение 1-2 секунд. При включении на дисплее кратковременно высвечивается номер версии программного обеспечения прибора, например «v1.09», после чего прибор переходит в режим измерений в тех единицах, которые были установлены при предыдущем его выключении. После включения прибора автоматически устанавливается режим «ИЗМЕРЕНИЕ». Следует установить режим измерений «pH» кнопкой ВЫБОР. При этом в правой части дисплея высвечивается символ «pH». Промыть электроды и другие применяемые устройства (например, термодатчик или термометр) дистиллированной водой, осушить их фильтровальной бумагой и погрузить в анализируемый раствор. При использовании термодатчика глубина его погружения в анализируемый раствор должна быть не менее 30 мм. После установления стабильных показаний считать результат измерения с дисплея. Обычно время установления показаний не превышают 3 мин с момента погружения датчиков в анализируемую среду. Однако при измерении pH сильноокислых и сильнощелочных растворов, а также при температурах, близких к 0 °C время установления показаний может достигать 10 мин.

Значение рН снимают с точностью до 0.1 ед. рН. Результаты определений записывают в журнал.

При измерениях рН следует помнить, что характеристики электродной системы зависят от температуры анализируемой среды. Поэтому для учета этой зависимости (автоматической термокомпенсации) прибору необходима информация о температуре раствора. Наилучшим вариантом является автоматическое измерение температуры при помощи термодатчика (в том числе встроенного в электрод).

Обязательным является регистрация в журнале и протоколе, какой рН измерялся: рН фильтрата водной вытяжки или рН суспензии, так как результаты могут отличаться (как правило, рН суспензии выше рН водной вытяжки).

3.5. Определение влагосодержание пробы почвы

Сущность метода заключается в определении потери влаги при высушивании почвы.

Предельное значение суммарной относительной погрешности метода при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет, % от измеряемой величины:

7 — при влажности почвы до 10 %;

5 — при влажности почвы св. 10 %.

3.5.1. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ

Весы лабораторные 4-го класса точности

Шкаф сушильный с регулятором температуры от 80 до 105 °С с погрешностью регулирования до 2 °С.

Стаканчики весовые алюминиевые с крышками ВС-1.

Щипцы тигельные.

Эксикатор исполнения 2

Шпатель

3.5.2. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$
- атмосферное давление (84-106) кПа
- относительная влажность не более 80 % при 25°С

3.5.3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Аналитические почвенные пробы помещают в пронумерованные, высушенные и взвешенные стаканчики и закрывают их крышками. Стаканчики и почву в стаканчиках взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Стаканчики открывают и вместе с крышками помещают в нагретый сушильный шкаф.

Почву высушивают до постоянной массы при температуре:

(105 + 2) °С — все почвы, за исключением загипсованных;

(80 + 2) °С — загипсованные почвы.

Время высушивания до первого взвешивания:

незагипсованных почв: песчаных — 3 ч, других — 5 ч;

загипсованных почв — 8 ч.

Время последующего высушивания:

песчаных почв — 1 ч;

других почв, в том числе загипсованных, — 2 ч.

После каждого высушивания стаканчики с почвой закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Если взвешивание производят не позднее 30 мин после высушивания, можно охлаждать закрытые стаканчики на открытом воздухе без эксикатора. Высушивания и взвешивания прекращают, если разность между повторными взвешиваниями не превышает 0,2 г. Почвы с высоким содержанием органического вещества могут при повторных взвешиваниях иметь большую массу, чем при предыдущих, из-за окисления органического вещества при высушивании.

В таких случаях для расчетов следует брать наименьшую массу.

3.5.4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовое отношение влаги в почве W в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса влажной почвы со стаканчиком и крышкой, г;

m_0 — масса высушенной почвы со стаканчиком и крышкой, г;

m — масса пустого стаканчика с крышкой, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений. Вычисления проводят до второго десятичного знака с последующим округлением результата до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения результатов параллельных определений от их среднего арифметического при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют, % от измеряемой величины:

5 — при влажности почвы до 10 %;

3 — при влажности почвы св. 10 %.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

4.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускают студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

4.2. Лабораторные работы необходимо выполнять исключительно в спецодежде (халате), перчатках и марлевых повязках. После окончания работы халаты, повязки, перчатки передать на обработку дезинфицирующими растворами.

4.3. После окончания проведения лабораторной работы необходимо прибрать рабочее место.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ РАБОТ
ПО ДИСЦИПЛИНЕ
МДК.04.01 ПРОБООТБОРЩИК**

Специальность
**20.02.01 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИРОДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ**

Направленность: Экологическая безопасность природно-техногенных комплексов

программа подготовки специалистов среднего звена

базовая подготовка

на базе основного общего образования

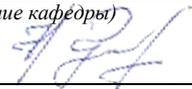
год набора: 2023

Автор: Якупов Д. Р., к.г.-м.н.

Одобрена на заседании кафедры
Природообустройства и
водопользования

(название кафедры)

Зав.кафедрой


(подпись)

Гревцев Н.В.

(Фамилия И.О.)

Протокол № 1 от 08.09.2022

(Дата)

Екатеринбург

ОГЛАВЛЕНИЕ

- 1. Практико-ориентированное задание №1.** Обзор профессиональной программ «Расчет класса опасности отходов для ОС» НПО Логус. Расчет класса опасности в программе «Расчет класса опасности отходов для ОС» НПО Логус. 4
- Практико-ориентированное задание №2.** Составление сводных характеристик климатических условий для заданного района. 4
- Практико-ориентированное задание №3** Расчет основных среднегодовых гидрологических характеристик стока реки. Построение профиля реки. 9
- Практико-ориентированное задание №4.** Ознакомление с принципами работы и методикой отбора пробоотборных устройств ПУ- 4Э, газоанализатор «Элан», меховой аспиратор АМ- 5Е. Техника безопасности при проведение отбора проб. 9
- Практико-ориентированное задание №5.** Отбор проб атмосферного воздуха на взвешенные вещества; NO_x; CO; SO₂ газоанализатором «Элан» в контрольной точке. Оформление результатов измерения в отчет.
- Практико-ориентированное задание №6.** Контроль уровня шума на территории жилой застройки, в жилых и общественных зданиях и помещениях"

1. Практико-ориентированное задание №1. Обзор профессиональной программ «Расчет класса опасности отходов для ОС» НПО Логус. Расчет класса опасности в программе «Расчет класса опасности отходов для ОС» НПО Логус.

Цель работы: Провести расчет класса опасности в программе «Расчет класса опасности отходов для ОС»

Правовое регулирование в области обращения с отходами

Осуществляется **ФЗ-№89 «Об отходах производства и потребления»**, другими законами и иными нормативными правовыми актами Российской Федерации.

В соответствии со ст. 14. «Требования к обращению с опасными отходами»:

Опасные отходы в зависимости от степени их вредного воздействия на окружающую природную среду и здоровье человека подразделяются на классы опасности в соответствии с критериями, установленными федеральными органами исполнительной власти в области обращения с отходами в соответствии со своей компетенцией.

Индивидуальные предприниматели и юридические лица, в процессе деятельности которых образуются опасные отходы, обязаны подтвердить отнесение данных отходов к конкретному классу опасности в порядке, установленном федеральными органами исполнительной власти в области обращения с отходами.

На опасные отходы должен быть составлен паспорт. Паспорт опасных отходов составляется на основании данных о составе и свойствах опасных отходов, оценки их опасности. Порядок паспортизации определяет Правительство Российской Федерации.

В соответствии с **Постановлением от 16 августа 2013 г. № 712 «О порядке проведения паспортизации отходов I – IV классов опасности»** введены Правила проведения паспортизации отходов I–IV классов опасности.

Правила проведения паспортизации отходов I – IV классов опасности

Настоящие Правила определяют порядок проведения паспортизации отходов I — IV классов опасности.

Отношения в области обращения с радиоактивными отходами, биологическими отходами, отходами лечебно-профилактических учреждений, выбросами вредных веществ в атмосферу и со сбросами вредных веществ в водные объекты регулируются соответствующим законодательством Российской Федерации.

Паспорт отходов I — IV классов опасности (далее — паспорт) составляется на основании данных о составе и свойствах этих отходов, а также оценки их опасности в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду.

Паспорт составляется индивидуальными предпринимателями и юридическими лицами, в процессе деятельности которых образуются отходы I — IV классов опасности (далее — индивидуальные предприниматели и юридические лица).

Определение данных о составе и свойствах отходов I — IV классов опасности, включаемых в паспорт, осуществляется с соблюдением установленных законодательством Российской Федерации об обеспечении единства измерений требований к измерениям и средствам измерений.

Индивидуальные предприниматели и юридические лица для составления паспорта подтверждают отнесение отходов к конкретному классу опасности в порядке, установленном Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации.

На отходы I — IV классов опасности, включенные в федеральный классификационный каталог отходов, индивидуальные предприниматели и юридические лица составляют и утверждают паспорт по форме, утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 16 августа 2013 г. № 712.

Копия паспорта, заверенного индивидуальными предпринимателями и юридическими лицами, а также копии документов, подтверждающих отнесение вида

отхода к конкретному классу опасности, направляются в территориальный орган Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по месту осуществления хозяйственной деятельности индивидуальными предпринимателями и юридическими лицами способом, позволяющим определить факт и дату их получения, или вручаются ими под роспись.

Паспорт действует бессрочно.

Внесение изменений в паспорт не допускается.

На отходы, не включенные в федеральный классификационный каталог отходов, индивидуальные предприниматели и юридические лица обязаны подтвердить отнесение таких отходов к конкретному классу опасности в течение 90 дней со дня их образования в порядке, установленном Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, для их включения в федеральный классификационный каталог отходов.

Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) и база данных отходов (БДО)

ФККО относится к государственному кадастру, по которому в регионах ведется отчетность. Пользуясь документом, предприятия рассчитывают затраты на утилизацию, транспортировку списанных веществ, определяют целесообразность новых технологий, учитывают предусмотренные законодательством нормы. Экологи на производствах обязаны регулярно подавать в кадастр сведения о количестве утильсырья и способах его обезвреживания.

Деятельность по переработке, хранению, перевозке, утилизации побочных продуктов 1-4 категорий токсичности должна осуществляться организацией, имеющей лицензию. Предприятие заключает с лицензированными фирмами договор, а для транспортировки разрабатывает паспорт на опасное вещество. Чтобы правильно оформить его, нужно воспользоваться справочными материалами из ФККО, определив, насколько токсичен утилизируемый продукт. Для 5-й категории такого требования нет, но чтобы правильно выбрать транспорт для вывоза, требуется рассчитывать плотность сырья.

Как организован российский классификатор отходов

ФККО – это справочник, разделяющий опасные продукты по категориям. Для классификации учитываются следующие основные признаки веществ:

- область получения;
- производственная технология, в которой они образуются;
- состав, свойства;
- вредное влияние на биосферу.

Вся информация представлена в кодированной форме.

Код ФККО – это последовательность цифр, каждая из которых соответствует уровню классификации.

Верхний уровень называется блоком и характеризует область возникновения фракции. Он делится на типы, подтипы, группы, которые описывают отрасль получения и процесс производства. Подгруппа разделяет сырье по составным элементам, химической структуре.

БДО — это аббревиатура базы данных, которая систематизирует сведения об утилизируемых продуктах, а также всех предприятиях-источниках образования и методах переработки. Как часть государственного кадастра, она помогает правительству следить за обращением с вредными выбросами на территории страны.

База данных представляет собой электронную таблицу, которая ведется службой природопользования и находится на ее официальном сайте. Если вещество есть в ФККО, база его тоже включает. Она содержит следующую информацию об утилизируемом сырье:

- числовой код;

- наименование;
- физическую форму;
- сферу получения;
- критерий воздействия на среду;
- основание — приказ о включении в ФККО.

Дополнительно из первой графы открываются вкладки: состав — с указанием процентного содержания компонентов, примечание и объекты размещения по регионам с информацией о ближайшем населенном пункте и эксплуатирующей организации.

Код ФККО – это последовательность цифр, каждая из которых соответствует уровню классификации.

Верхний уровень называется блоком и характеризует область возникновения фракции. Он делится на типы, подтипы, группы, которые описывают отрасль получения и процесс производства. Подгруппа разделяет сырье по составным элементам, химической структуре.

Информация об агрегатном состоянии продукта зашифрована в позиции. Последний уровень субпозиции — это разделение по вредному воздействию на природу.

Разделение и классификация утилизируемого сырья происходят на основе нескольких признаков. Различают основные группы, отличающиеся по:

- источнику: строительные, бытовые, промышленные, соответствующие блокам ФККО;
- составу: биологические, химические, минеральные, вторичные (металл, пластик, бумага), инертные (песок, кирпич);
- физической форме, в которой они находятся в природе;
- степени воздействия на среду: опасные и нетоксичные.

Пример: код 3 31 211 71 33 4 по ФККО означает резиновый клей, остающийся от производства автомобильных покрышек. Цифры по порядку определяют:

- 3 — блок обрабатывающей промышленности;
- 3 — изделия из пластмассы и резины;
- 1 — получение на резиновом производстве;
- 211 — характер утилизируемого материала при производстве покрышек, числа 241,272 для других групп соответствуют веществам, оставшимся после очистки оборудования;
- 71 — состав;
- 33 — физическая форма;
- 4 — уровень токсичности.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Установление значения относительного параметра опасности компонента отхода

Для каждого первичного показателя опасности компонента отхода установлены 4 интервала его значений либо указаны иные 4 характеристики, которые отвечают четырем уровням опасности компонента отхода. Каждому уровню опасности компонента отхода соответствует определенный балл.

Таблица 1

№ п/п	Наименование первичных показателей опасности компонента отхода	Значения, интервалы и характеристики первичных показателей опасности компонента отхода			
1.	ПДКп ³⁾ (ОДК), мг/кг	<1	1-10	10,1-100	>100
2.	Класс опасности в почве	1	2	3	-
3.	ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л	<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
4.	Класс опасности в воде хозяйственно-питьевого использования	1	2	3	4
5.	ПДКр.х. (ОБУВ), мг/л	<0,001	0,001-0,01	0,011- 0,1	>0,1
6.	Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования	1	2	3	4
7.	ПДКс.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м ³	<0,01	0,01-0,1	0,11-1	>1
8.	Класс опасности в атмосферном воздухе	1	2	3	4
9.	ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг	<0,01	0,01-1	1,1-10	>10
10.	Lg(S, мг/л/ПДКв, мг/л)	>5	5-2	1,9-1	<1
11.	Lg(Снас, мг/м ³ /ПДКр.з)	>5	5-2	1,9-1	<1
12.	Lg(Снас, мг/м ³ /ПДКс.с. или ПДКм.р.)	>7	7-3,9	3,8-1,6	<1,6
13.	Ig Кow(октанол/вода)	>4	4-2	1,9-0	<0
14.	LD ₅₀ , мг/кг	<15	15-150	151-5000	>5000
15.	LC ₅₀ , мг/м ³	<500	500-5000	5001-50000	>50000
16.	LC ₅₀ ^{водн.} , мг/л/96ч	<1	1-5	5,1-100	>100
17.	БД= БПК ₅ / ХПК	<0,1	0,1-0,6	0,61-0,9	>0,91
18.	Персистентность (трансформация в окружающей природной среде)	Образование более токсичных продуктов, в т.ч. обладающих отдаленными эффектами или новыми свойствами	Образование продуктов с более выраженным влиянием других критериев опасности	Образование продуктов, токсичность которых близка к токсичности исходного вещества	Образование менее токсичных продуктов
19.	Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)	Выраженное накопление во всех звеньях	Накопление в нескольких звеньях	Накопление в одном из звеньев	Нет накопления
	БАЛЛ (степень опасности компонента отхода для ОПС)	1	2	3	4

Значения первичных показателей опасности отдельных компонентов отхода выбираются по справочным данным из научнотехнической официально изданной литературы. Перечень рекомендуемых источников приведен в Приложении 2; допустимо использование и другой официальной информации.

В случае отсутствия ПДК отдельного компонента отхода допустимо использование другой нормативной величины, указанной в скобках.

При нахождении ПДКп выбираются значения подвижной формы. Допустимо использование значений валового содержания при отсутствии

значений подвижной формы, или если имеется обоснование для подобного выбора.

При нахождении ПДКв (ОДУ, ОБУВ) используются значения ПДК для воды хозяйственно-питьевого назначения.

Растворимость компонента отхода (S) находится из справочников как растворимость в воде при температуре 20°С. При отсутствии данных для температуры 20°С допускается использование данных для «холодной воды».

Если $S = \infty$, то $Lg S/ПДКв = \infty$, балл = 1

Если $S = 0$, то $Lg S/ПДКв = -\infty$, балл = 4.

Значения $S_{нас}$ определяются:

а) по таблицам термодинамических данных [32];

б) рассчитываются по уравнению:

$Lg S_{нас} = A - B/T + CT + DLgT$,

коэффициенты которого приведены в [33];

в) рассчитываются по формуле

$S_{нас} = M \cdot P \cdot 1000 / 18,3$, мг/м³,

где: M – молекулярный вес вещества,

P – давление насыщенных паров при 20°С, мм рт. ст.

Если давление насыщенных паров установлено при других температурах, то расчет проводится по формуле:

$S_{нас} = 16 M \cdot P \cdot 1000 / T$ мг/м³,

где T – абсолютная температура в градусах К, при которой производилось определение давления насыщенных паров.

Ниже приведены результаты расчетов насыщающих концентраций в воздухе ($S_{нас}$) для некоторых веществ и элементов при 25°С и нормальном давлении.

Наименование элементов	Символ	$S_{нас}$, мг/м ³
Свинец	Pb	$3,3 \times 10^{-22}$
Оксид свинца	PbO	$5,7 \times 10^{-35}$
Мышьяк	As	$1,5 \times 10^{-36}$
Мышьяк	As ₂	$4,7 \times 10^{-19}$
Мышьяк	As ₄	$3,2 \times 10^{-9}$
Марганец	Mn	$1,3 \times 10^{-33}$
Цинк	Zn	$2,5 \times 10^{-9}$
Медь	Cu	$3,0 \times 10^{-44}$
Хром	Cr	$4,5 \times 10^{-56}$
Ванадий	V	$5,5 \times 10^{-77}$

Оксид ванадия	VO	$3,4 \times 10^{-85}$
Никель	Ni	$1,8 \times 10^{-43}$
Кадмий	Cd	$3,5 \times 10^{-6}$
Сурьма	Sb ₁	$1,1 \times 10^{-32}$
Сурьма	Sb ₂	$1,2 \times 10^{-24}$
Стронций	Sr	$5,4 \times 10^{-17}$
Ртуть	Hg	270

При наличии в источниках информации нескольких значений для показателей LD₅₀ и LC₅₀ (например, для разных видов животных) выбирается величина, соответствующая максимальной опасности, т.е. наименьшее значение LD₅₀ или LC₅₀.

При отсутствии необходимой величины допускается применение ближайшего по смыслу показателя (например: вместо LD₅₀ при пероральном поступлении можно взять аналогичные данные, полученные при внутривенном, внутривнутрибрюшинном и т.п. введении ксенобиотика в организм).

Биологическая диссимиляция определяет устойчивость вещества к биодеградации и равна отношению БПК₅ к ХПК. Значения биологического и химического показателей кислорода (БПК₅ и ХПК) определяют экспериментальным путем.

Для видов отходов, размещаемых непосредственно на поверхности земли без соблюдения требований по обустройству объекта, исключающих попадание загрязнений в окружающую природную среду, (воздух, подземные и поверхностные воды, почва) необходимо определять и учитывать в расчетах рН.

Если рН = 3,5 – 5,0 или рН = 9,0 - 10,0 и если эти отходы по «Критериям ...» отнесены к 5 классу опасности, то они классифицируются как отходы 4 (четвертого) класса опасности для ОПС.

Если показатель рН = 2,5 - 3,5 или рН = 10,1 - 11,5 и если эти отходы по «Критериям...» отнесены к 4 или 5 классу опасности, то они классифицируются как отходы 3 (третьего) класса опасности для окружающей природной среды.

Если показатель рН имеет значение менее 2,5 или более 11,5 и если эти отходы по «Критериям ...» отнесены к 3, 4 или 5 классу опасности, то они классифицируются как отходы 2 (второго) класса опасности для окружающей природной среды.

По каждому показателю в соответствии с его значением выставляют балл от 1 до 4, соответствующий уровню опасности компонента отхода. Соответствующий балл выставляют также уровню информационного обеспечения системы показателей (таблица 2).

Таблица 2

диапазоны изменения показателя информационного обеспечения (n /N)	БАЛЛ
<0,5 (n < 6)	1
0,5 – 0,7 (n = 6 – 8)	2
0,71 – 0,9 (n = 9 – 10)	3
>0,9 (n > 11)	4

Определяют значение относительного параметра опасности компонента отхода (X) путем деления суммы баллов по всем показателям на число этих показателей. Общее число показателей в системе равно количеству первичных показателей опасности компонента отхода плюс 1 (показатель информационного обеспечения).

Определение коэффициента степени экологической опасности компонента отхода

Относительный параметр опасности компонента отхода для i-го компонента отхода (X_i) связан с унифицированным относительным параметром экологической опасности (Z_i) следующим соотношением:

$$Z_i = 4 X_i / 3 - 1/3$$

Зависимость между коэффициентом степени экологической опасности i -го компонента отхода (W_i) с унифицированным относительным параметром экологической опасности (Z_i) устанавливается следующей функцией:

$$\lg W_i = \begin{cases} 4 - 4 / Z_i ; & \text{Для } 1 \leq Z_i < 2 \\ Z_i ; & \text{Для } 2 \leq Z_i < 4 \\ 2 + 4 / (6 - Z_i) ; & \text{Для } 4 \leq Z_i \leq 5 \end{cases}$$

По найденному $\lg W_i$ определяют W

Определение класса опасности отхода

1.4.1. Показатели степени опасности отдельных компонентов отхода рассчитывают по формулам:

$$K_1 = C_1/W_1; K_2 = C_2/W_2 \dots\dots\dots K_n = C_n/W_n$$

где:

W_1, W_2, \dots, W_n - коэффициент степени экологической опасности i -го компонента отхода (мг/кг).

C_1, C_2, \dots, C_n - концентрация i -го компонента в отходе (мг/кг)

Если состав отхода качественно и количественно представлен в виде неорганических соединений (например, $NiO - 5\%$, $CuSO_4 - 5\%$), а значения первичных показателей определены по элементам (Ni, Cu), то концентрация (C) каждого отдельного компонента пересчитывается на опасный элемент.

Показатель степени опасности отхода определяют как сумму показателей степени опасности отдельных компонентов отхода:

$$K = K_1 + K_2 + \dots + K_n;$$

где: K - показатель степени опасности отхода,

K_1, K_2, \dots, K_n - показатели степени опасности отдельных компонентов отхода.

Следует обратить внимание на то, что обязательно должно быть соблюдено следующее условие:

$$C_1 + C_2 + \dots + C_n = 10^6 \text{ (мг/кг)}$$

Это условие полного учета всех компонентов, входящих в отход.

Класс опасности отхода определяется на основе значений показателя степени опасности отхода (K) в соответствии с таблицей 3

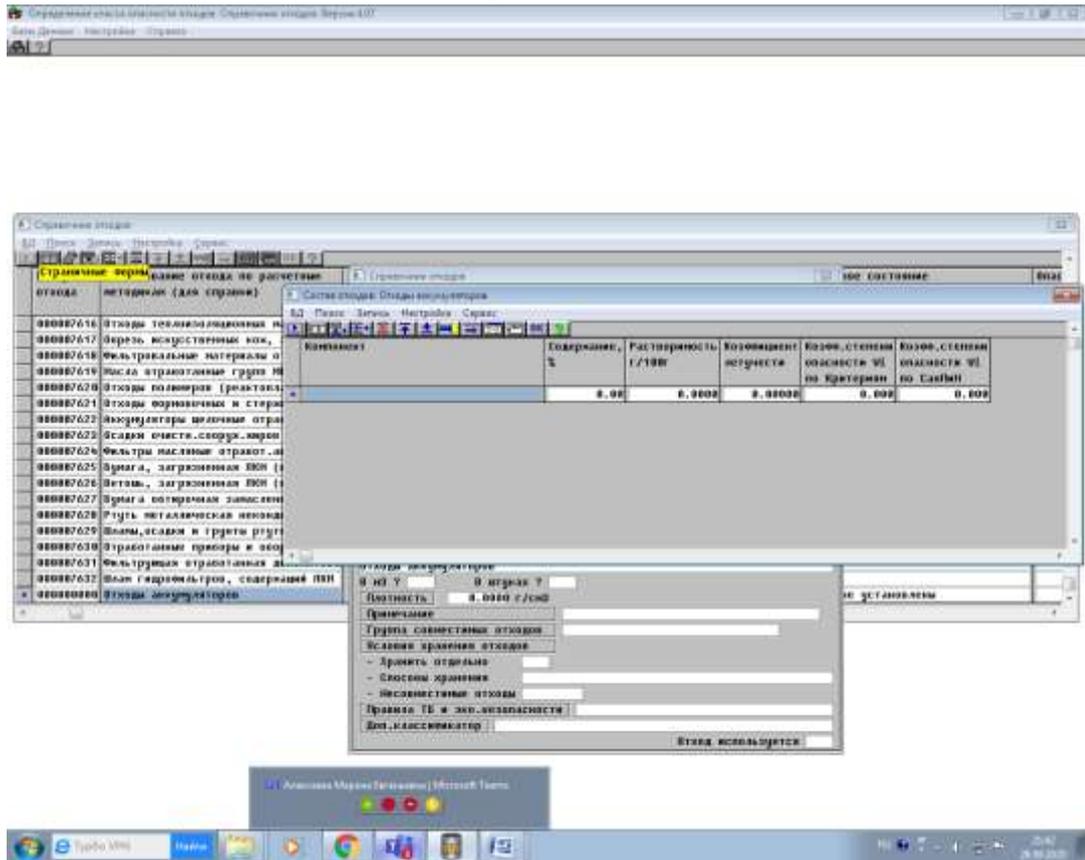
Таблица 3

Класс опасности отхода	Степень опасности отхода для ОПС (K)
I	$10^6 \geq K > 10^4$
II	$10^4 \geq K > 10^3$
III	$10^3 \geq K > 10^2$
IV	$10^2 \geq K > 10$
V	$K \leq 10$

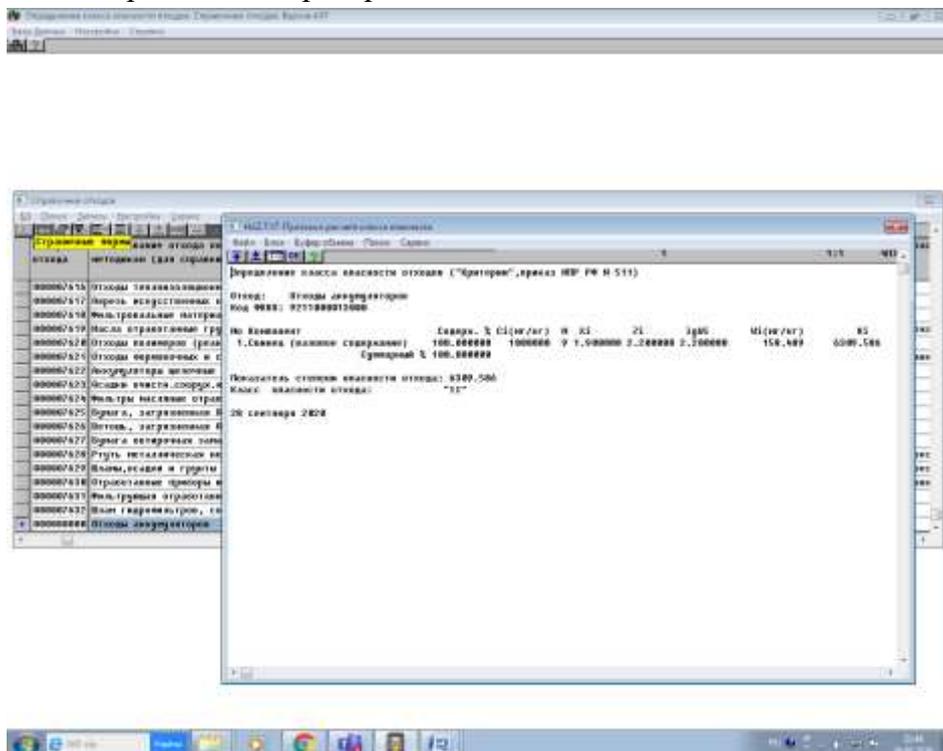
Выполнение расчета класса профессиональной программ «Расчет класса опасности отходов для ОС» НПО Логус.

1. Занести в программу наименование и код отхода

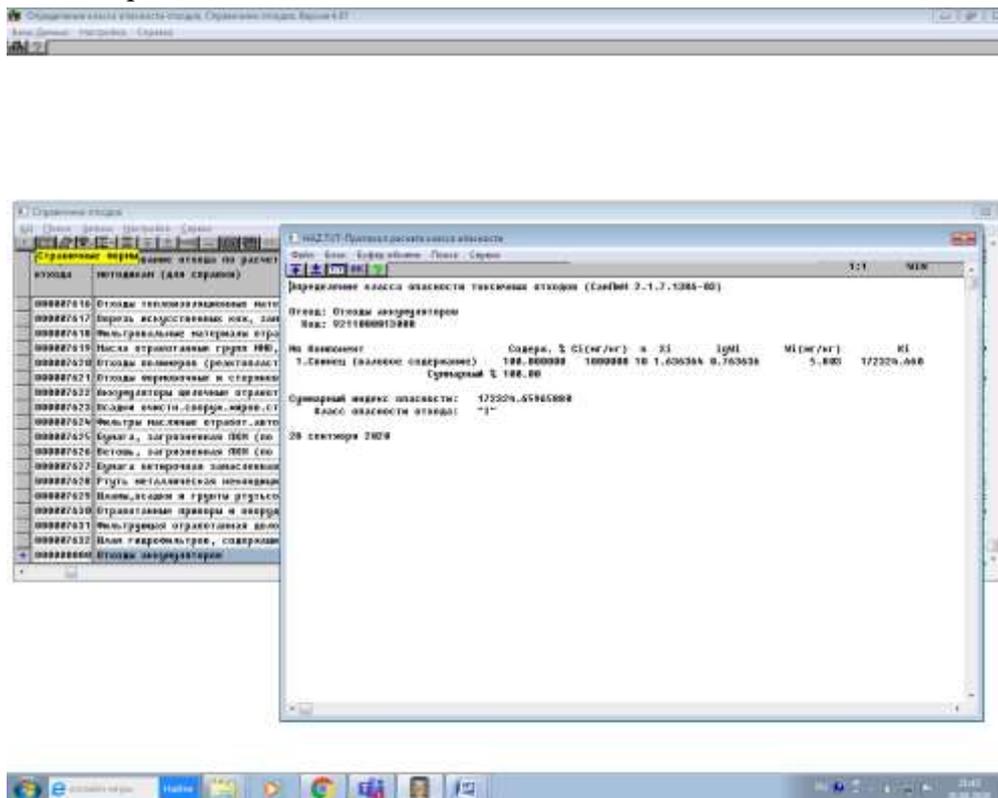
3. Внести исходные данные своего варианта



4. Сделать расчет по «Критериям.....»



5. Сделать расчет по «СанПиН»



6. Оформить скриншоты проведенного расчета в один файл. Прикрепить к заданию.

Используемая литература:

- Приказ Минприроды России от 04.12.2014 N 536 "Об утверждении Критериев отнесения отходов к I - V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду"

- СП 2.1.7.1386-03 Санитарные правила установления класса опасности токсических отходов производства и потребления

Практико-ориентированное задание №2. Составление сводных характеристик климатических условий для заданного района.

Цель работы: собрать и проанализировать метеорологическую и климатическую информацию для заданного района.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

Пользуясь литературными данными необходимо составить сводную характеристику климатических условий согласно своему варианту.

Справочная литература:

1. Справочник по климату СССР “Солнечная радиация, радиационный баланс и солнечное сияние” (Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР). Выпуск 9, часть I, Гидрометеорологическое изд-во, 1966.

2. Справочник по климату СССР “Температура воздуха и почвы” (Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР). Выпуск 9, часть II, Гидрометеорологическое изд-во, 1966.

3. Справочник по климату СССР “Ветер” (Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР). Выпуск 9, часть III, Гидрометеорологическое изд-во, 1966.

4. Справочник по климату СССР “Влажность воздуха, атмосферные осадки и снежный покров” (Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР). Выпуск 9, часть IV, Гидрометеорологическое изд-во, 1966.

5. Справочник по климату СССР “Облачность и атмосферные явления” (Пермская, Свердловская, Челябинская, Курганская области и Башкирская АССР). Выпуск 9, часть V, Гидрометеорологическое изд-во, 1966.

ФОРМА ОТЧЕТНОСТИ.

2.1. Солнечная радиация, радиационный баланс и солнечное сияние

2.1.1. Солнечная радиация и радиационный баланс

Данные по солнечной радиации и радиационному балансу приводятся на основе материалов актинометрических наблюдений метеорологических станций.

В комплекс актинометрических наблюдений входят измерения прямой и рассеянной радиации, приходящей к земной (деятельной) поверхности, отраженной радиации от земной поверхности и радиационного баланса земной поверхности. Деятельной поверхностью называют поверхность почвы, воды или растительности, непосредственно поглощающую солнечную и атмосферную радиацию и отдающую излучение в атмосферу.

Солнечная радиация, поступающая на деятельную поверхность в виде пучка параллельных лучей, исходящих непосредственно от диска солнца, называется *прямой солнечной радиацией*.

Часть солнечной радиации, поступающей на земную поверхность со всех точек небесного свода после рассеяния в атмосфере, называется *рассеянной радиацией*. На актинометрических станциях измеряется рассеянная радиация, поступающая на горизонтальную поверхность.

Общий приход солнечной радиации на горизонтальную поверхность, состоящий из прямой и рассеянной радиации, называется *суммарной радиацией*.

В каждый момент времени на земной поверхности осуществляется приход и расход лучистой энергии. Алгебраическая сумма приходных и расходных составляющих радиации называется *радиационным балансом*.

В зависимости от соотношения приход и расходных составляющих знак радиационного баланса бывает положительный (если поверхность земли поглощает больше радиации, чем отдает, поток направлен к земле) и отрицательная (если поверхность земли поглощает радиации меньше, чем отдает, поток направлен от земли).

Радиационный баланс деятельной поверхности является ведущим компонентом теплового баланса, он определяет величину и знак потоков тепла в воздух и почву, суточный ход испарения и конденсации.

Величина радиационного баланса может быть определена либо как сумма составляющих, каждая из которых измерена отдельно, либо непосредственно измерена прибором, как это принято при актинометрических наблюдениях.

Для измерения солнечной радиации используются приборы, приемной частью которых являются термоэлементы. Прямая радиация измеряется термоэлектрическим актинометром; рассеянная, отраженная и суммарная радиация термоэлектрическим альбедометром; радиационный баланс термоэлектрическим балансометром.

Характеристика радиационного баланса

Солнечная радиация является главным источником тепловой энергии для всех природных процессов, развивающихся в атмосфере, гидросфере и в верхних слоях литосферы. Наряду с этим использование солнечной энергии имеет исключительное значение в хозяйственной деятельности человека.

Характеристика радиационного режима, в кратком изложении, имеет целью дать общее представление о закономерностях пространственного и временного распределения солнечной радиации и радиационного баланса.

Приход солнечной радиации определяется прежде всего астрономическим фактором - продолжительностью дня и высотой солнца.

Солнечная радиация, поступающая на земную поверхность, является одним из основных климатообразующих факторов. В свою очередь она в значительной степени зависит от циркуляции атмосферы (проявляется через облачность и прозрачность атмосферы) и особенностей подстилающей поверхности (высоты над уровнем моря, закрытости горизонта, альбедо поверхности).

Суточный ход солнечной радиации и радиационного баланса определяется прежде всего изменением высоты солнца в течение дня. Поэтому максимальную солнечную радиацию, при наличии облачности или при ясном небе, наблюдается в полдень.

Таблица 2.1

Отношение месячных сумм прямой и солнечной радиации на горизонтальную поверхность к суммарной (%). Свердловская область.

станции	С												
		I	II	V		I	II	III	X		I	II	од

Таблица 2.2

Экстремальные суммы солнечной радиации (ккал/см² месяц) на горизонтальную поверхность (1-я строка максимальные, 2-я строка минимальные).

станции	С	исло лет наблюдений											
			I	II	V		I	II	III	X		I	II

Таблица 2.3

Максимальные (1-я строка) и минимальные (2-я строка) суммы радиационного баланса (ккал/см² месяц).

Станции	число лет наблюдений	I					II						
		I	II	V			I	II	III	X		I	II

2.1.2 Солнечное сияние

Продолжительность солнечного сияния регистрируется прибором гелиографом, который автоматически отмечает промежутки времени, в продолжение которых светило солнце. В настоящее время на сети метеорологических станций Союза ССР основным прибором для записи солнечного сияния является гелиограф обыкновенной или универсальной модели. Прожоги на ленте по гелиографу универсальной модели начинаются при достижении напряжения радиации 0,3 - 0,4 ккал/см.

Обычно гелиограф устанавливается на высоте 2 м от поверхности земли на открытом месте, в любое время года освещаемом лучами солнца от восхода до захода.

Характеристика солнечного сияния

Большая протяженность территории с севера на юг (от 62 до 52° с. ш.), наличие почти меридионально направленных Уральских гор обуславливают большое разнообразие в распределении солнечного сияния. В общем продолжительность солнечного сияния по мере продвижения с севера на юг возрастает. Зимой продолжительность солнечного сияния с увеличением широты убывает быстрее, чем летом, как из-за уменьшения длительности дня, так и из-за возрастания облачности с широтой.

Наибольшая за год продолжительность солнечного сияния наблюдается в июне, наименьшая - в декабре. В отдельных районах наибольшее число часов солнечного сияния приходится на июль.

Таблица 2.4

Продолжительность солнечного сияния.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Город													
Средняя													

2.2. Температура воздуха и почвы

2.2.1. Температура воздуха

Сведения о температуре воздуха приводятся на основе показаний жидких термометров, помещенных в психометрическую будку на высоте 2 м.

Собственная температура различных поверхностей, расположенных открыто, измеренная одновременно в различной степени отличается от температуры, измеренной в будке в тот же момент.

Таблица 2.5

Средняя месячная и годовая температура воздуха.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Город												

Таблица 2.6

Средняя минимальная температура воздуха.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Город												

2.2.2. Температура почвы

Наблюдение за тепловым состоянием почвы производится от поверхности до глубины 3,2 м.

Средняя месячная максимальная и минимальная температура поверхности почвы

Температура поверхности почвы измеряется жидкостными термометрами: ртутными (срочные и максимальные) и спиртовыми (минимальные).

Таблица 2.7

Средняя месячная максимальная и минимальная температура поверхности почвы.

Температура поверхности почвы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Город													
Средн.													
Сред. Мах													
Сред. Мин													

Таблица 2.8

Глубина промерзания почвы (см)

№ Станции	Станция	XI	XII	I	II	III	Из максимальных за зиму		
							Средняя	Наименьшая	Наибольшая

4.3. Ветер

4.3.1. Ветер

Ветровой режим в умеренных широтах СССР формируется под влиянием основных климатических центров действия атмосферы (циклонов и антициклонов), стационарирующих над Северной Атлантикой и над континентом Евразии.

Географическое распределение различных направлений ветра и его скоростей определяется сезонным режимом барических образований. Зимой под влиянием западного отрога азиатского антициклона наблюдается увеличение южных и юго-западных ветров.

Летом режим ветра над территорией Уральского УГМС связан преимущественно с воздействием отрога азорского антициклона. Распределение повторяемости направлений ветра в этот период имеет очень сложный характер. Преобладающими направлениями ветра являются северное, северо-западное и западное, но процент их от числа ветров всех направлений невелик (15—25% случаев). Летом нередко отмечается по два преобладающих направления, либо с севера

и северо-запада, либо с севера и запада.

В целом за год на большей части территории преобладают ветры юго-западного направления, но из-за сложности рельефа и почти меридионального (вдоль 60° в. д.) расположения Уральского хребта нередко преобладающим направлением в отдельных районах является южное или западное.

Средние многолетние значения скорости ветра являются хорошими сравнительными характеристиками. Несмотря на сложность и разнообразие рельефа на территории прослеживается в определенных физико-географических условиях характерная именно для этих условий повторяемость скоростей ветра. Для большей части территории характерны слабые и умеренные ветры (от 0 до 5 м/сек). Повторяемость скоростей ветра 0—5 м/сек составляет 75—90% случаев, причем слабые ветры (0—1 м/сек) составляют 20—35% случаев, а в долинах, расположенных между холмами, слабые ветры составляют 40% случаев. По характеру кривых повторяемостей выделяются группы станций в зависимости от степени защищенности (открытые, полузащищенные и защищенные), а также станции, ветровой режим которых определяется особенностями рельефа местности.

Наибольшая повторяемость слабых и умеренных ветров (до 5 м/сек) приходится на летние месяцы, а скоростей ветра 6—10 м/сек — на холодное время года или переходные сезоны. Скорости ветра >10 м/сек наблюдаются сравнительно редко, и повторяемость большей частью составляет менее 8%.

Таблица 4.9
Средняя месячная и годовая скорость ветра(м/сек).

№ станции	Станция	Высота флюгера (м)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год

Таблица 4.10
Повторяемость направления ветра и штилей (%).

Месяц	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ	Штиль
Город									
I									
II									
III									
IV									
V									
VI									
VII									
VIII									
IX									
X									
XI									
XII									
Год									

Примечание: 1. Повторяемость ветра вычислена в процентах от числа случаев ветра. 2. Повторяемость штилей приводится в процентах от общего числа случаев наблюдений.

4.4. Влажность воздуха, атмосферные осадки и снежный покров

4.4.1. Влажность воздуха

Влажность воздуха имеет большое значение для многих отраслей народного хозяйства: для сельского хозяйства, различных отраслей промышленности.

Водяной пар является неустойчивой составной частью атмосферы. Содержание его сильно меняется в зависимости от физико-географических условий местности, времени года и циркуляционных особенностей атмосферы, состояния поверхности почвы и т. п. О влажности воздуха можно судить по величине упругости водяного пара, относительной влажности и недостатку насыщения воздуха водяным паром.

Величина упругости водяного пара характеризует влагосодержание воздуха и подвержена значительным изменениям вследствие большой неоднородности рельефа территории, изменения характера и состояния подстилающей поверхности.

Годовой ход упругости водяного пара очень сходен с годовым ходом температуры воздуха. По этой причине упругость водяного пара в общем увеличивается с севера на юг (зональное распределение) почти в течение года, следуя распределению температуры воздуха. Исключение составляют горные районы, где широтные зоны смещаются на юг.

Относительная влажность воздуха, характеризующая степень насыщения воздуха водяным паром, имеет также своеобразное распределение. Влияние циркуляционных особенностей, а также формы рельефа, близости водоемов, лесных массивов, заболоченных почв и т. д. сказывается на величине изменения относительной влажности наиболее отчетливо. В годовом ходе распределение относительной влажности воздуха наибольший интерес представляет в дневное время, когда наблюдается относительная влажность, близкая к минимуму и наиболее интенсивное испарение. В ночные часы относительная влажность обычно высока в течение всего года.

Таблица 4.11

Средняя месячная и годовая относительная влажность воздуха (№).

Станция	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год

Величина недостатка насыщения воздуха водяным паром распределяется в годовом ходе от тех же причин, что и относительная влажность. В соответствии с высокой относительной влажностью воздуха и низкими температурами минимальным недостаток насыщения воздуха водяным паром оказывается в ноябре - январе, когда средняя величина его не превышает 0,5 мб. Максимальные значения недостатка насыщения наблюдается в июне. Средняя величина его в горных районах составляет 6 - 7 мб, а на прилегающих равнинах - 8 - 10 мб, увеличиваясь с севера на юг. Значительный недостаток насыщения отмечается в июле, августе. С сентября с увеличением относительной влажности и понижением температуры воздуха недостаток насыщения уменьшается.

Таблица 4.12

Средний месячный и годовой дефицит насыщения (гПа).

Станция	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год

4.4.2. Атмосферные осадки

Количество и распределение осадков в течение всего года определяется циклонической деятельностью атмосферы и особенностями рельефа рассматриваемой территории. Меридиональная направленность Уральских гор обуславливает увеличение осадков на западных наветренных склонах и уменьшает их на восточных подветренных.

По степени увлажнения горная часть территории и склоны гор, особенно западная, относятся к зоне избыточного увлажнения. Районы, примыкающие непосредственно к склонам гор, относятся к зоне достаточного увлажнения.

Таблица 4.13

Среднее количество осадков, приведенных к показателям осадкомера (мм).

№ Станции	Станция	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год

Годовые суммы осадков состоят из твердых, смешанных и жидких. В среднем на долю твердых осадков на рассматриваемой территории приходится 20 - 35 %, на долю жидких - 50 - 75 % и на долю смешанных (мокрый снег, снег с дождем и т.д.) - 10 - 15 % от годовой суммы. Длительность периода с тем или иным видом осадков на территории изменяется сравнительно мало, т.к. вид осадков в основном зависит от общеклиматических факторов.

*Таблица 4.14
Твердые (т), жидкие (ж) и смешанные (с) осадки в процентах от общего количества.*

Вид осадков	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
Город													
Т													
Ж													
Т													

Годовой ход осадков по всей территории имеет общие черты, свойственные континентальному климату: основное количество осадков выпадает в теплое время года, причем переход от малых зимних осадков к значительным совершается в большинстве районов быстро особенно в Зауралье.

4.4.3. Снежный покров

Зима в пределах рассматриваемой территории - самый продолжительный из всех сезонов года. Из общего количества осадков, выпадающих за год, 20—35% составляют твердые осадки, содержащие основное количество запасов воды. Именно снежный покров создает основной источник для весеннего питания рек. Снежный покров является одним из важнейших факторов, влияющих на формирование климата.

Все физико-географические процессы зимой, в том числе и температурный режим, промерзание почвы, условия перезимовки озимых культур, накопление влаги в почве и т. д., зависят как от высоты, так и от характера залегания снежного покрова.

Характер залегания снежного покрова в сильной степени зависит от скорости ветра и условий открытости или защищенности места.

*Таблица 4.15
Средняя декадная высота снежного покрова по постоянной рейке (см).*

Участок	IX		X		XI			XII				
	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Город												
В поле												

Продолжение таблицы.

I			II			III			IV		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Город											

Продолжение таблицы.

V		VI		Наибольшая за зиму		
1	2	1	Среднее		Максимальное	Минимальное
Город						

Таблица 4.16

Плотность снежного покрова по снегосъемкам на последний день декады (кг/м³).

Участок	IX		X			XI			XII			I		
	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Город														
В поле														

Продолжение таблицы.

II			III			IV			V		Средняя при наибольшей декадной высоте
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
Город											

4.5. Облачности и атмосферных явлений

Режим облачности и атмосферных явлений (туманы, метели, грозы, град) на рассматриваемой территории в основном обуславливаются особенностями циркуляции атмосферы в отдельные сезоны и влияние рельефа.

Рассматриваемая территория отчетливо подразделяется на зоны с различной степенью увлажнения. Такое разнообразие природных ландшафтов при значительной неоднородности рельефа приводит к большому разнообразию в распределении по территории облачности и атмосферных явлений.

4.5.1. Облачность

Средний многолетний режим облачности под влиянием циркуляционных процессов, определяющих преобладающее направление воздушных масс и их влагосодержание, а также под влиянием воздействия подстилающих поверхностей.

Под влиянием изменения притока солнечной радиации и характера подстилающих поверхности меняются процессы по сезонам, в соответствии с которыми изменяется количество облачности и форма облаков.

В осенние месяцы и в первую половину зимы, когда наиболее развит циклонический тип погоды, сплошная облачность покрывает весь район. В пониженной части Среднего Урала общая облачность уменьшается до 80%. В предгорьях и горных районах облачность заметно возрастает, причем в теплое время больше сказывается влияние высоты места, чем формы рельефа. В Зауралье в течение года наблюдается небольшое число случаев низкой облачности (около 7%), а в январе и феврале не отмечено ни одного случая с такой облачностью.

Образование низкой облачности в сложных орографических условиях в значительной степени зависит от направления ветра.

Таблица 4.17.

Число ясных и пасмурных дней по общей и нижней облачности.

Число дней	Облачность	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Год
		Город												
Ясная	Общая													
	Нижняя													
Пасмурная	Общая													
	Нижняя													

Таблица 4.18.

Повторяемость ясного (0-2), полужасного (3-7) и пасмурного (8-10) состояния неба по общей и нижней облачности (%).

Облачность, баллы (от-до)	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Город												
Общая												
0-2												
3-7												
8-10												
Нижняя												
0-2												
3-7												
8-10												

4.5.2. Атмосферные явления

4.5.2.1. Туманы

Распределение туманов на рассматриваемой территории отличается значительной пестротой. Это объясняется большим разнообразием как физико-географических условий территории, так и особенностями атмосферной циркуляции.

Основной причиной образования туманов является выхолаживание воздуха от подстилающей поверхности, обусловленное эффективным излучением. Таким образом, в результате охлаждения земной поверхности путем излучения, а также в следствии континентального климата, на всей территории в основном преобладает радиационный туман.

В условиях крупного города зимой образуется много радиационных туманов. Максимум

числа дней с туманом приходится на январь. Оп связан с тем, что в холодный период при сильных морозах промышленные дымы, копоть играет роль ядер конденсации и при дополнительном поступлении водяного пара существенно способствуют возникновению тумана.

Зимой продолжительность туманов обычно больше, чем летом.

Таблица 4.19.

Среднее число дней с туманом.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	X-III	IV-IX	Год
Город														

Таблица 4.20.

Наибольшее число дней с туманом.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Период		Год
												X-III	IV-IX	
Город														

4.5.2.2. Метели

На рассматриваемой территории в зимний период, когда происходит усиление циклонической деятельности, метели - обычное явление. В зависимости от физико-географических и циркуляционных условий и общей защищенности местности в одних районах повторяемость и интенсивность больше, в других повторяемость их меньше и они слабее.

Основная роль в синоптических процессах, вызывающих метели, принадлежит циклонам. При прохождении циклонов усиливается ветер, при котором возникают метели. Они могут возникать при циклонах различного происхождения, но чаще всего бывают связаны с прохождением южных и западных циклонов, которые вызывают кратковременное повышение температуры воздуха, усиление ветра и сильные метели. Особенно сильное развитие метелей происходит при приближении циклона к усиливающемуся антициклону, когда значительно увеличиваются горизонтальные барические градиенты и возрастает скорость ветра. Образование больших барических градиентов впереди циклона обычно приводит к расширению зоны метелей, так как при усилении ветра поземки и низовые метели начинаются еще задолго до прохождения теплового фронта.

Продолжительность метелей, как и число дней с метелью, оказывается наибольшей на открытых склонах, возвышенностях и вершинах гор.

Поземки чаще наблюдаются в области антициклона. Они обычно отмечаются при более низких температурах, когда снег сухой. В этих случаях достаточно небольшого усиления ветра, чтобы возникла поземная метель.

Среднее число дней с поземком меняется в зависимости как от формы рельефа, состояния снежного покрова, так и от общей защищенности местности. Больше всего поземков бывает в степной части территории и на открытых возвышенных местах (более 15 дней в год).

Зимой в условиях преобладания западного отрога азиатского антициклона наблюдается увеличение в Зауралье - юго-западных и западных ветров, при которых чаще всего наблюдаются метели. Очень редко метели отмечаются при северных ветрах.

Скорость ветра при метелях еще в большей степени, чем направление зависит от физико-географических условий и общей защищенности местности. Метели наблюдаются как при малых, так и при больших скоростях ветра.

*Таблица 4.21.
Среднее число дней с метелью.*

IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	Год
Город										

Таблица 4.22.

Среднее число дней с поземкой.

IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	Год
Город									

4.5.2.3. Грозы

Образование гроз связано с прохождением холодных фронтов, с процессами конвенции и мощными восходящими потоками в атмосфере.

Термические внутримассовые грозы бывают редко. Возникновение гроз тесно связано с условиями орографии.

Наиболее часто грозы возникают при наличии малоподвижного арктического антициклона над районом среднего Урала. Эти грозы образуются как при прохождении фронта, так и внутри воздушной массы.

На рассматриваем территории грозы наблюдаются преимущественно с апреля по сентябрь.

Таблица 4.23.

Среднее число дней с грозой.

III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Год
Город								

Таблица 4.24.

Средняя продолжительность гроз (часы).

IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Год	В день с грозой
Город								

4.5.2.4. Град

Град наблюдается преимущественно в теплый период. Обычно он выпадает пятнами. Редко град выпадает полосами, протяженностью в несколько километров и шириной до 1-1.5 км. Выпадение града обычно сопровождается ливневыми осадками, грозами, иногда шквалистым ветром. Град во время грозы чаще всего выпадает при вторжениях холодных масс воздуха и бывает нередко крупных размеров.

Выпадение града связано с прохождением областей пониженного давления, неустойчивостью воздушных масс и местными орографическими факторами. На увеличение или уменьшение числа случаев выпадения града большое влияние оказывают возвышенности и горы, а также крупные водоемы, лесные массивы. В равнинных условиях даже небольшие возвышенности влияют на увеличение числа случаев выпадения града.

Таблица 4.25.

Среднее число дней с градом.

IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Год
Город							

Практико-ориентированное задание №3 Расчет основных среднегодовых гидрологических характеристик стока реки. Построение профиля реки.

Цель работы: Провести расчет основных среднегодовых гидрологических характеристик стока реки.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ГИДРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕКИ

Задание 1. По данным таблицы 1 определите основные среднегодовые гидрологические характеристики стока рек.

Таблица 1.

Среднемесячные расходы воды рек (Q).

№ варианта	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1	18.6	15.3	11.4	18.0	28.2	50.0	34.3	19.2	17.0	16.0	16.2	13.0
2	19.3	16.0	12.1	18.7	28.9	50.7	35.0	19.9	17.7	16.7	16.9	13.7
3	20.0	16.7	12.8	19.4	29.6	51.4	35.7	20.6	18.4	17.4	17.6	14.4
4	18.3	15.0	11.1	17.7	27.9	49.7	34.0	18.9	16.7	15.7	15.9	12.7
5	19.0	15.7	11.8	18.4	28.6	50.4	34.7	19.6	17.4	16.4	16.6	13.4
6	19.7	16.4	12.5	19.1	29.3	51.1	35.4	20.3	18.1	17.1	17.3	14.1
7	19.5	16.2	12.3	18.9	29.1	50.9	35.2	20.1	17.9	16.9	17.1	13.9
8	20.2	16.9	13.0	19.6	29.8	51.6	35.9	20.8	18.6	17.6	17.8	14.6
9	18.1	14.8	10.9	17.5	27.7	49.5	33.8	18.7	16.5	15.5	15.7	12.5
10	18.8	15.5	11.6	18.2	28.4	50.2	34.5	19.4	17.2	16.2	16.4	13.2
$X = 685 \text{ мм}$						$F = 5000 \text{ км}^2$						

Ход решения:

Для количественной оценки стока рек применяются следующие характеристики:

1. **Расход воды (Q), $\text{м}^3/\text{с}$** – количество воды, проходящее через поперечное сечение реки за 1 секунду. Расход воды равен произведению площади водного сечения реки на среднюю для этого сечения скорость течения.

$$\bar{Q} = \frac{\sum Q_{I-XII}}{12} \quad (1)$$

2. **Объем стока (W), м^3 или км^3** – количество воды, проносимое рекой через ее поперечное сечение за промежуток времени T суток.

$$W = 86400 \cdot \bar{Q}T \text{ [м}^3\text{]} = 8,64 \cdot 10^{-5} \bar{Q}T \text{ [км}^3\text{]} \quad (2)$$

где Q – средний расход воды за время T суток, $\text{м}^3/\text{с}$;
86400 – количество секунд в 1 сутках.

3. Модуль стока (M) л/(с·км²) — количество воды, стекающей с единицы площади в единицу времени.

$$M = 10^3 \cdot \frac{Q}{F} \quad (3)$$

где F - водосборная площадь в км².

4. Слой стока (Y), мм – количество воды, стекающей с водосбора за какой-либо интервал времени, равное толщине слоя, равномерно распределенного по площади этого водосбора.

$$Y = \frac{86.4 \cdot QT}{F} \quad (4)$$

Слой стока за год в миллиметрах:

$$Y = 31.54 M \quad (5)$$

5. Коэффициент стока (k) - отношение слоя стока к слою выпавших на площадь водосборного бассейна осадков, обуславливающих формирование данной величины стока.

$$k = \frac{Y}{X} \quad (6)$$

где X – слой выпавших на площадь водосборного бассейна осадков, мм.
Коэффициент стока - величина безразмерная, изменяется от 0 до 1.

Задание 2. По данным таблицы 2 определите основные характеристики поперечного профиля рек. Постройте профиль реки на миллиметровой бумаге (вертикальный и горизонтальный масштаб выбрать самостоятельно).

К основным характеристикам поперечного профиля реки относятся (рис. 1):

1. Ширина потока (B , м) - кратчайшее расстояние между урезами воды на берегах:

$$B_{\text{общ}} = L_{\text{УПБ}} - L_{\text{УЛБ}} = \sum b_i; \quad b_1 = l_1 - L_{\text{УЛБ}}; \quad b_2 = l_2 - l_1 \quad (7)$$

Таблица 2.

Характеристики поперечного профиля рек

вариант	показатель	номер промерной вертикали												
		УЛБ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	УПБ
1	расстояние от ПН, м	11	12.2	12.6	13.0	13.8	15.0	15.5	16.3	17.0	17.5	17.8	18.6	19
	глубина, м	0	0.10	0.21	0.32	0.54	0.60	0.84	1.00	0.90	1.00	1.20	0.9	0
2	расстояние от ПН, м	11.7	12.9	13.3	13.7	14.5	15.7	16.2	17.0	17.7	18.2	18.5	19.3	19.7
	глубина, м	0	0.30	0.41	0.52	0.74	0.80	1.04	1.20	1.10	1.20	1.40	1.10	0
3	расстояние от ПН, м	12.4	13.6	14.0	14.4	15.2	16.4	16.9	17.7	18.4	18.9	19.2	20	20.4
	глубина, м	0	0.25	0.36	0.47	0.69	0.75	0.99	1.15	1.05	1.15	1.35	1.05	0
4	расстояние от ПН, м	13.1	14.3	14.7	15.1	15.9	17.1	17.6	18.4	19.1	19.6	19.9	20.7	21.1
	глубина, м	0	0.45	0.56	0.67	0.89	0.95	1.19	1.35	1.25	1.35	1.55	1.25	0
5	расстояние от ПН, м	10.7	11.9	12.3	12.7	13.5	14.7	15.2	16.0	16.7	17.2	17.5	18.3	18.7
	глубина, м	0	0.35	0.46	0.57	0.79	0.85	1.09	1.25	1.15	1.25	1.45	1.15	0
6	расстояние от ПН, м	11.4	12.6	13.0	13.4	14.2	15.4	15.9	16.7	17.4	17.9	18.2	19.0	19.4
	глубина, м	0	0.55	0.66	0.77	0.99	1.05	1.29	1.45	1.35	1.45	1.65	1.35	0
7	расстояние от ПН, м	12.1	13.3	13.7	14.1	14.9	16.1	16.6	17.4	18.1	18.6	18.9	19.7	20.1
	глубина, м	0	0.17	0.28	0.39	0.61	0.67	0.91	1.07	0.97	1.07	1.27	0.97	0
8	расстояние от ПН, м	12.0	13.2	13.6	14.0	14.8	16.0	16.5	17.3	18	18.5	18.8	19.6	20
	глубина, м	0	0.12	0.23	0.34	0.56	0.62	0.86	1.02	0.92	1.02	1.22	0.92	0
9	расстояние от ПН, м	12.7	13.9	14.3	14.7	15.5	16.7	17.2	18.0	18.7	19.2	19.5	20.3	20.7
	глубина, м	0	0.60	0.71	0.82	1.04	1.10	1.34	1.50	1.40	0.70	0.90	0.60	0
10	расстояние от ПН, м	13.4	14.6	15.0	15.4	16.2	17.4	17.9	18.7	19.4	19.9	20.2	21.0	21.4
	глубина, м	0	0.15	0.26	0.37	0.59	0.65	0.89	1.05	0.95	1.05	1.25	0.95	0

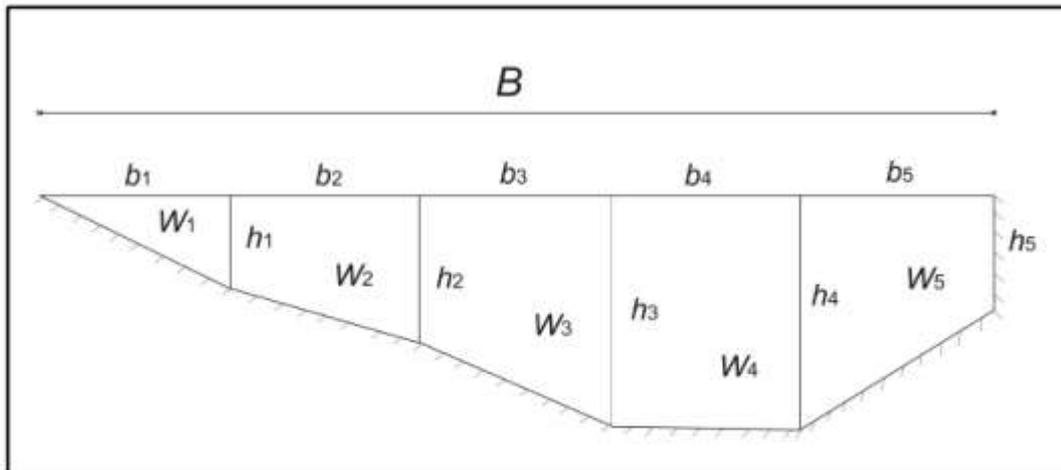


Рис. 1. Схема поперечного профиля реки

2. Площадь водного сечения потока (W , м²) - сечение русла реки вертикальной плоскостью перпендикулярной направлению течения:

$$W_1 = \frac{1}{2}(b_1 \cdot h_1); W_2 = \frac{h_1+h_2}{2} \cdot b_2; W_{\text{общ}} = \sum W_i \quad (8)$$

3. Смоченный периметр (P , м) – длина линии дна между урезами воды на поперечном профиле речного русла, для крупных рек $P \approx B$. Рассчитывается по схеме поперечного профиля реки. Приближенно можно вычислить по формулам:

$$P_1 = \sqrt{b_1^2 + h_1^2}; P_2 = \sqrt{b_2^2 + (h_2 - h_1)^2}; P_{\text{общ}} = \sum P_i \quad (9)$$

4. Гидравлический радиус (R , м) – отношение площади водного сечения к смоченному периметру:

$$R_1 = \frac{W_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}} \quad (10)$$

5. Средняя глубина потока ($h_{\text{ср}}$, м) – отношение площади водного сечения к ширине реки:

$$h_{\text{ср}} = \frac{W_{\text{общ}}}{B_{\text{общ}}} \quad (11)$$

Используемая литература:

- Королькова, С. В. Учение о гидросфере : учебно-методическое пособие / С. В. Королькова, С. А. Панихидников. — Санкт-Петербург : СПбГУТ им. М.А. Бонч-Бруевича, 2020. — 43 с. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/180023>

Практико-ориентированное задание №4. Ознакомление с принципами работы и методикой отбора пробоотборных устройств ПУ- 4Э, газоанализатор «Элан», меховой аспиратор АМ- 5Е. Техника безопасности при проведении отбора проб.

Цель работы: Ознакомить с принципами работы и методикой отбора используемых приборов применяемых при экологическом контроле окружающей среды. Ознакомить с правилами техники безопасности при проведении отбора проб.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1.6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

1.6.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Используемая литература:

- РД 34.03.278-93 ТИПОВАЯ ИНСТРУКЦИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА ДЛЯ ЛАБОРАНТА ПО АНАЛИЗУ ГАЗОВ И ПЫЛИ.

- Приказ Госкомэкологии РФ от 16 марта 1999 г. № 103 "Об утверждении "Методических указаний по охране труда при осуществлении контроля загрязнения атмосферного воздуха для системы Госкомэкологии России"

- Руководство по эксплуатации применяемых приборов.

Практико-ориентированное задание №5. Отбор проб атмосферного воздуха на взвешенные вещества; NO_x; CO; SO₂ газоанализатором «Элан» в контрольной точке. Оформление результатов измерения в отчет.

Цель работы: Освоить методику проведения экологического контроля на границе санитарно-защитной зоны.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1.6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

1.6.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Используемая литература:

- РД 52.04.186-89 РУКОВОДСТВО ПО КОНТРОЛЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ.

- Руководство по эксплуатации применяемых приборов.

Практико-ориентированное задание №6. Контроль уровня шума на территории жилой застройки, в жилых и общественных зданиях и помещениях"

Цель работы: Ознакомление с методикой проведения замеров уровня шума на территории жилой застройки, в жилых и общественных зданиях и помещениях.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

1.6 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

1.6.1 К выполнению измерений и обработке их результатов допускают студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

Используемая литература:

- Методические указания МУК 4.3.3722-21 "Контроль уровня шума на территории жилой застройки, в жилых и общественных зданиях и помещениях"
- Руководство по эксплуатации применяемых приборов.

Литература для определения первичных показателей опасности компонентов отхода

1. ПДКп (ОДК), мг/кг (Предельно-допустимая концентрация вещества в почве)

- ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве
- Методика исчисления размера ущерба, вызываемого захламливанием, М. 1999, №801
- Методические указания по оценке класса токсичности промтоходов железнодорожных предприятий, М., 1997 г.
- МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест, М., 1999 г.
- Перечень ПДК и ОДК химических веществ в почве ГН 6229-91
- ГН 2.1.7.2511-09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве
- ГОСТ 17.4.1.02-83. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения
- САНпин 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы
- ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах ОС (перечень)

2. Класс опасности в почве

- ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве
- ГОСТ 17.4.1.02-83. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения
- МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест, М., 1999 г.
- САНпин 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы
- Методика исчисления размера ущерба, вызываемого захламливанием, М. 1999, №801
- Перечень ПДК и ОДК химических веществ в почве ГН 6229-91
- Рабинович. В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник, 3-е изд., СПб, Химия, 1991 г.

3. ПДКв (ОДУ, ОБУВ), мг/л Предельно-допустимая концентрация вещества в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ориентировочно-допустимый уровень, ориентировочно безопасный уровень воздействия)

- ГН 2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- ГН 2.1.5.2307-07. ОДУ химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Методические указания по оценке класса токсичности промтоходов железнодорожных предприятий, М., 1997 г.
- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.

4. Класс опасности в воде хозяйственно-питьевого использования

- ГН 2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- ГН 2.1.5.2307-07. ОДУ химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

5. ПДК р.х. (ОБУВ), мг/л (Предельно-допустимая концентрация вещества в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения)

- ГН 2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.
- Росрыболовство №20 18-01-2010. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения

6. Класс опасности в воде рыбохозяйственного использования

- ГН 2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- Росрыболовство №20 18-01-2010. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения

7. ПДК с.с. (ПДКм.р., ОБУВ), мг/м³ (Предельно-допустимая концентрация вещества среднесуточная в атмосферном воздухе населенных мест)

- ГН 2.1.6.1338-03. ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- ГН 2.1.6.2309-07. ОБУВ загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- ГН 2.2.5.2308-07. ОБУВ вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу, Л., 1986 г.
- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух, СПб, 2010 г., 2012 г.
- Вредные вещества в пластмассах. В.О.Шефтель, Справочник, М. Химия, 1991 г.

8. Класс опасности в атмосферном воздухе

- ГН 2.1.6.1338-03. ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух, СПб, 2010 г., 2012 г.

9. ПДКпп (МДУ, МДС), мг/кг (Предельно-допустимая концентрация вещества (максимально допустимый уровень, максимально допустимое содержание))

- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А.Филова (2 тома)
- СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования к безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов
- ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах ОС (перечень)
- Г.П. Беспямятнов, Ю.А. Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде. Справочник, Л., Химия, 1985 г.
- ГН 2.3.3.972-00. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами
- МРПТХВ Дибром №66
- МРПТХВ Кадмий №69
- МРПТХВ 2,4-Д, №70
- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.
- Экологические аспекты экспертизы изобретений. Справочник, ч.1., М. 1989 г.

10. Lg(S, мг/л/ПДКв, мг.л)З (Логарифм растворимости компонента отхода (вещества) в воде при 20 С)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХИБВ 1997-1998

- ГН 2.1.5.1315-03. ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- ГН 2.1.5.2307-07. ОДУ химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. СПб, 2002 г.
- Краткая химическая энциклопедия т. 1-5. Под ред. И.Л. Кнунянца, М., «Советская энциклопедия», 1961-1967 гг.
- Справочник химика, том 2. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1971 г.
- Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л., Химия, 1981 г.

11. Lg(Снас,мг/м3/ПДКр.з) (Логарифм насыщающей концентрации вещества в воздухе при 20 С и нормальном давлении)

- ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- Краткая химическая энциклопедия т. 1-5. Под ред. И.Л. Кнунянца М., «Советская энциклопедия», 1961-1967 гг.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Н.Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей
- Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. СПб, 2002 г.
- Справочник. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения, ред. А. Н. Баратова, М., 1990 г.
- Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1966 г.
- Справочник химика, том 2. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1971 г.
- А.Н. Несмеянов «Давление пара химических элементов», М., 1991 г.
- Г.П. Беспямятнов, Ю.А. Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде . Справочник, Л., "Химия", 1985 г.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В.П. Глушко. Справочник, т.2, М., 1979 г.

12. Lg(Снас,мг/м3/ПДКс.с.или ПДКм.р.) (Логарифм насыщающей концентрации вещества в воздухе при 20 С и нормальном давлении или предельно-допустимой концентрации)

- ГН 2.1.6.1338-03. ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- ГН 2.1.6.2309-07. ОБУВ загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест
- ГН 2.2.5.1313-03. ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- Краткая химическая энциклопедия т. 1-5. Под ред. И.Л. Кнунянца М. «Советская энциклопедия» 1961-1967 гг.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Н.Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей
- Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. СПб, 2002 г.
- Справочник. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения, ред. А. Н. Баратова, М., 1990 г.
- Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1966 г.
- Справочник химика, том 2. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1971 г.
- А.Н. Несмеянов «Давление пара химических элементов», М., 1991 г.
- Г.П. Беспямятнов, Ю.А. Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде . Справочник, Л., "Химия", 1985 г.

- Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ред. В.П. Глушко. Справочник, т.2, М., 1979 г.

13. Ig Kow(октанол/вода) (Логарифм коэффициента распределения в системе октанол/вода при 20 С)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХиБВ 1997-1998

- МРПТХВ Аналин №53 М 1984

14. LD50,мг/кг (Средняя смертельная доза компонента в миллиграммах действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающая гибель 50% подопытных животных при однократном пероральном введении в унифицированных условиях)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХиБВ 1997-1998

- Вредные вещества в промышленности, том 1-3. Под ред. Н. В. Лазарева и Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1977

- Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1992 г.

- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.

- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)

- Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов, ред. В.А.Филова, Л., 1990 г.

- Г.П.Беспамятнов, Ю.А.Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде . Справочник, Л., "Химия", 1985 г.

- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу л. 1988.

- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1979 г.

- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу, Л., 1986 г.

- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.

- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.

- Методические указания по оценке класса токсичности промтоходов железнодорожных предприятий, М., 1997 г.

- МРПТХВ aldrin and dieldrin № 129

- МРПТХВ Анилин № 53 м. 1984

- МРПТХВ Атразин №18 м. 1983

- МРПТХВ Ванадий и его соединения № 67 м. 1984

- МРПТХВ Кадмий №69

- МРПТХВ Кальций и его соединения №98

- МРПТХВ Кобальт и его соединения № 100. М .1986

- МРПТХВ Медь и ее неорганические соединения №120

- МРПТХВ Нитробензол №51

- МРПТХВ Нитрозамины №47

- МРПТХВ Пентахлорфенол №75 м. 1984.

- МРПТХВ 2,4-Д №70

- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.

- Вредные вещества в пластмассах. В.О.Шефтель, Справочник, М. Химия, 1991 г.

15. LC50,мг/м3 (Средняя смертельная концентрация вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных при ингаляционном поступлении в унифицированных условиях)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХиБВ 1997-1998
- Вредные вещества в промышленности, том 1-3. Под ред. Н. В. Лазарева и Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1977
- Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1992 г.
- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов, ред. В.А.Филова, Л., 1990 г.
- Г.П. Беспамятников, Ю.А. Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде . Справочник, Л., "Химия", 1985 г.
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу, Л., 1986 г.
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Методические указания по оценке класса токсичности промстоков железнодорожных предприятий, М., 1997 г.
- МРПТХВ aldrin and dieldrin № 129
- МРПТХВ Ацетальдегид № 111, м, 1989 г.
- МРПТХВ Бензол №90 м . 1995,
- МРПТХВ Ванадий и его соединения № 67 м. 1984
- МРПТХВ Нитробензол №51
- МРПТХВ Нитрозамины №47
- МРПТХВ Пентахлорфенол №75 м. 1984.
- МРПТХВ Тетраэтилсвинец №121
- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.

16. LC50водн., мг/л/96ч (Средняя смертельная концентрация вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных при поступлении через воду в унифицированных условиях)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХиБВ 1997-1998
- Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1992 г.
- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов, ред. В.А.Филова, Л., 1990 г.
- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1979 г.
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Методические указания по оценке класса токсичности промстоков железнодорожных предприятий, М., 1997 г.
- МРПТХВ Атразин №18 м. 1983
- МРПТХВ Кобальт и его соединения № 100. М .1986
- МРПТХВ 2,4-Д №70
- Пестициды. Справочник М., ВО "Агропромиздат", 1992 г.

17. БД= БПК5/ХПК*100% (Биологическая диссимилиация)

- База данных Региональная версия автоматизированной информационно поисковой системы «опасные вещества» (с) РПОХиБВ 1997-1998
- Вредные химические вещества. Азотсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1992 г.
- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Г.П. Беспямятнов, Ю.А. Кротов. ПДК химических веществ в окружающей среде . Справочник, Л., "Химия", 1985 г.
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1979 г.

18. Персистентность (трансформация в ОПС)

- Вредные вещества в промышленности, том 1-3. Под ред. Н. В. Лазарева и Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1977
- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1979 г.
- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Вредные вещества в пластмассах. В.О.Шефтель, Справочник, М. Химия, 1991 г.
- МРПТХВ Атразин №18 м. 1983
- МРПТХВ Базудин № 65 м. 1984
- МРПТХВ Бенз(а)а\пирен №43 м. 1983
- МРПТХВ Бензол №90 м. 1085
- МРПТХВ Дибром №66
- МРПТХВ Капролактам №35
- МРПТХВ Стирол №49
- МРПТХВ 2,4-Д №70
- Пестициды. Справочник М.,ВО "Агропромиздат", 1992 г.

19. Биоаккумуляция (поведение в пищевой цепочке)

- Вредные химические вещества: Справочник в 11 т. / Под ред. В.А. Филова. – Л.: Химия, 1988–1994.
- Вредные вещества в промышленности, том 1-3. Под ред. Н. В. Лазарева и Э.Н. Левиной, Л., Химия, 1977
- Экологическая токсикология. Н.В.Иваненко. Учебное пособие. Владивосток. Изд. ВГУЭС, 2006 г.
- Поведение ртути и других тяжелых металлов в экосистемах. 3 части, ред. Васильева О.Ф., Новосибирск, 1989 г.
- Вредные химические вещества. Галоген и кислородсодержащие органические соединения. Справочник, СПб., 1994 г.
- Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов, ред. В.А. Филова (2 тома)
- Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов, ред. В.А.Филова, Л., 1990 г.
- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1982 г.
- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу, Л., 1988 г.
- Грушко. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах, Л., 1979 г.

- Грушко. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу, Л., 1986 г.
- Мельников. Пестициды и регуляторы роста растений, 1995 г.
- Вредные вещества в пластмассах. В.О.Шефтель, Справочник, М. Химия, 1991 г.
- МРПТХВ aldrin and dieldrin № 129
- МРПТХВ Алюминий и его соединения № 127
- МРПТХВ Анилин № 53 м. 1984
- МРПТХВ Атразин №18 м. 1983
- МРПТХВ Ацетальдегид №111 м. 1989 г.
- МРПТХВ Базудин № \65 м. 1984
- МРПТХВ Бенз(а)\пирен №43 м. 1983
- МРПТХВ Бензол №90 м. 1085
- МРПТХВ Ванадий и его соединения № 67 м. 1984
- МРПТХВ Дибром №66
- МРПТХВ Кадмий №69
- МРПТХВ Капролактам №35
- МРПТХВ Кобальт и его соединения № 100. М .1986
- МРПТХВ Ксилол №52
- МРПТХВ Никель и его соединения №58 м. 1984
- МРПТХВ Нитрозамины №47
- МРПТХВ Стирол №49
- МРПТХВ Судьма и ее соединения №71
- МРПТХВ Пентахлорфенол №75 м. 1984.
- МРПТХВ 2,4-Д №70
- Пестициды. Справочник М.,ВО "Агропромиздат", 1992 г.

ТРЕБОВАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Студент допущенный до практическим занятиям по контролю загрязнения атмосферного воздуха, должен пройти инструктаж по технике безопасности проводимых работ.

Проводятся следующие виды инструктажа по безопасности труда:

Общий инструктаж - проводят с началом проведения практических работ. Инструктаж содержит общие требования техники безопасности при нахождении в учебной лаборатории и работы с электрическими приборами, стеклянной посудой и др.

Целевой инструктаж проводят при выполнении работ определенных практическом задании. Инструктаж содержит требования техники безопасности с тем оборудованием которое используется на данной практической работе.

О проведении всех видов инструктажа преподаватель делает запись в журнале регистрации инструктажа с обязательной подписью инструктируемого и инструктирующего.

3. ОБЩИЕ ПРАВИЛА И ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

3.2. Необходимо знать и соблюдать межотраслевые инструкции и правила, где изложены основные требования техники безопасности работ, связанных с электрическими установками, сосудами, находящимися под давлением, химическими веществами.

3.4. Работы по контролю атмосферного воздуха проводятся по путевке, согласованной с руководством обследуемого предприятия.

Запрещается проводить обследование объектов без сопровождения должностного лица предприятия, специально назначенного для этого распоряжением руководства обследуемого предприятия.

3.5. Перед началом работ следует ознакомиться с правилами внутреннего трудового распорядка предприятия, с инструкцией по технике безопасности для обследуемого предприятия, правилами эксплуатации технологического оборудования, с перечнем вредных веществ данного технологического цикла.

3.7. Перед началом работы необходимо ознакомиться с характером предстоящего обследования, состоянием рабочего места и подходов к нему, а также изучить правила пользования предохранительными приспособлениями.

3.12. Подниматься (спускаться) на площадку (крышу) следует осторожно и медленно.

3.14. При проведении работ по осуществлению контроля загрязнения атмосферного воздуха работник должен быть в аккуратно подогнанной спецодежде (отсутствие развевающихся концов одежды, концов пояса, обуви на низком каблучке) в соответствии с климатическими условиями.

3.25. Запрещается самостоятельно включать или выключать какое-либо оборудование, открывать или закрывать люки, дверцы, монтажные проемы и т.п.

3.26. Подключение электроприборов производить только с ведома и разрешения должностного лица предприятия.

4. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ И АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

4.3. Запрещается производить отбор проб без представителя предприятия.

4.5. В зависимости от целей исследования следует заранее определить место отбора проб

и их количество.

4.9. При складывании инструментов, аппаратуры на рабочей площадке следует принять меры против их падения (скольжения, сдувания ветром, проскакивания сквозь щели в настиле и т.д.). При этом также не следует

загромождать рабочие места, проходы, выходы деталями оборудования, материалами и другими посторонними предметами, чтобы сохранить возможность быстрой эвакуации в аварийных ситуациях.

4.13. При эксплуатации приборов и аппаратов необходимо строго руководствоваться правилами,

изложенными в техническом паспорте. Перед началом работ с электрифицированным оборудованием необходимо

проверить его исправность и целостность изоляции.

При проведении контрольных замеров запрещается использовать приборы, оборудование и инвентарь, не

соответствующие нормам и правилам безопасности.

4.15. Запрещается работать с незаземленным электроаспиратором, а также при включенном

электроаспираторе производить ремонт, снимать и устанавливать фильтры, включать электроаспиратор без

фильтра в фильтродержателе.

4.20. Отбор проб следует проводить в соответствии с методикой выполнения измерений концентраций

загрязняющих веществ в промышленных выбросах и атмосферном воздухе, соблюдая требования техники

безопасности проведения отбора проб, изложенные в каждой конкретной методике.

4.21. При выполнении анализов проб промышленных выбросов и атмосферного воздуха необходимо

соблюдать требования техники безопасности, предъявляемые к работе с химическими веществами и работе в

химической лаборатории в соответствии с действующими нормативными документами.

4.22. При замерах вблизи автомагистралей, железных дорог, стоянок автотранспорта, гаражей, на

перекрестках следует выбирать места для отбора, полностью исключая наезд автомобильного и

железнодорожного транспорта.

5.4. В действующем производстве запрещается проведение работ любого характера, включая даже внешний

осмотр газоочистной системы, без разрешения и допуска со стороны персонала, обслуживающего оборудование.

5.10. Запрещается самостоятельный осмотр внутренних частей аппаратов установок очистки газа без

привлечения и личного участия лица, ответственного за эксплуатацию этого аппарата.

6. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕРКАХ

ПЕРЕДВИЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА

6.1. Проверка автомобилей на содержание токсичных веществ в отработавших газах осуществляется в

соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.2.03-87. "Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения

содержания окиси углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями.

6.2. На месте проведения контрольных измерений передвижных источников должны

находиться только те

работники, которые имеют непосредственное отношение к работе.

6.3. Технологический процесс по проверке автомобильных двигателей на токсичность и дымность должен отвечать общим требованиям безопасности труда в соответствии с действующими нормативными документами.

6.4. Для проверки содержания токсичности веществ и дымности в отработавших газах автомобилей и двигателей должны применяться приборы, удовлетворяющие требованиям действующих стандартов.

6.5. При работе с газоанализаторами и дымомерами инспектора руководствуются специальными правилами техники безопасности, которые предусмотрены инструкциями по эксплуатации этих приборов. Запрещается производить техническое обслуживание прибора без отключения его от сети.

6.6. Все проверки проводятся только на неподвижно стоящем транспортном средстве. Для этого необходимо провести подготовительные операции, исключающие самопроизвольное движение транспорта: установить автомобиль, поставить рычаг переключения передач (избиратель скорости для автомобилей с автоматической коробкой передач) в нейтральное положение, затормозить автомобиль стояночным тормозом, подложить упоры (башмаки) под колеса ведущих мостов.

6.9. В случае отсутствия рабочего места (поста) проведения измерений, выбор места для этих целей должен исключить возможность случайного наезда автомобилей на лиц, проводящих замеры. Водителей проверяемых автомобилей предупредить об отъезде с места проверки (или подъезде к нему) только по сигналу инспектора, проводящего замеры. Очередной автомобиль должен останавливаться для проведения измерений не ближе 2 м от автомобиля, находящегося на проверке.

7. ТРЕБОВАНИЯ К ПРИМЕНЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ

7.5. При работе с химическими реактивами необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани, а с веществами, выделяющими ядовитую пыль или газы и пары, а также при работе с едкими жидкостями применяются резиновые фартуки, резиновые перчатки, респираторы, защитные очки, противогазы.

8. ПРАВИЛА ОКАЗАНИЯ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПОСТРАДАВШИМ ОТ НЕСЧАСТНОГО СЛУЧАЯ

8.4. Первая помощь при порезах и небольших ранениях.

При порезах и ранениях рук или других частей тела необходимо осторожно снять грязь вокруг раны, очищая

e-ecolog.ru/docs

кожу от краев наружу, чтобы не загрязнять рану. Очищенный участок вокруг раны нужно смазать йодной

настойкой и наложить повязку, не прикасаясь к самой ране.

8.6. Первая помощь при ушибах, растяжении связок, переломах и вывихах.

При ушибе или растяжении связок нужно приложить холодные примочки, резиновый пузырь со льдом, снегом, холодной водой и т.п., затем наложить тугую повязку.

При переломах кости и вывихах необходимо в первую очередь обеспечить полную неподвижность поврежденной конечности. Для этого используются готовые шины, а также палка, доска, линейка, кусок фанеры.

При закрытых переломах не следует с пострадавшего снимать одежду - шину нужно накладывать поверх нее.

При открытых переломах осторожно снять одежду, а при необходимости разрезать по швам, вытянуть конечность, стараясь придать ей нормальное положение, наложить стерильную повязку. На место перелома накладывают шину, предварительно шину выстилают ватой, мхом, тряпкой и т.д. Шина должна быть такой длины, чтобы ею покрывались суставы, расположенные по обе стороны перелома. Поднимать и транспортировать пострадавшего можно только после наложения шины.

При вывихе кости в суставе перестают соприкасаться друг с другом полностью или частично, а сумка сустава обычно разрывается. Признаки вывиха: неподвижность и отечность сустава, изменение его конфигурации, боли при малейшем движении. Вывихнутой конечности надо придать такое положение, при котором пострадавший менее всего испытывает боль. В этом положении накладывают повязку для обеспечения неподвижности больной конечности. Полезно на поврежденный сустав положить холодный компресс и срочно отвезти в медпункт.

8.8. Первая помощь при химических ожогах.

При ожогах кислотами и щелочами пораженный участок кожи быстро промыть большим количеством воды, после чего на обожженное место наложить примочку: при ожогах кислотой - из 2% раствора соды, а при ожогах щелочью - из 1 - 2% раствора уксусной кислоты.

При попадании кусочков щелочных металлов, а также фосфора на кожу необходимо тампоном из ваты снять с кожи остатки этих веществ, а затем промыть пораженное место 5% раствором соды и перманганата калия.

При ожогах бромом его следует быстро снять с поверхности кожи несколькими порциями этилового спирта и затем смазать пораженное место мазью от ожогов.

При попадании в глаза брызг кислоты необходимо их промыть обильным количеством воды, а затем 3% раствором соды.

При попадании в глаза посторонних предметов (куски стекла, металлическая стружка и т.д.) удаление их должен проводить только медицинский работник.

8.9. Первая помощь при поражении электрическим током.

При поражении электрическим током нельзя прикасаться к пострадавшему до тех пор, пока он не освобожден от действия тока. Прежде всего необходимо выключить рубильник. Если быстро обесточить линию нельзя, следует надеть исправные резиновые перчатки и резиновые галоши,

затем руками взяться за одежду пострадавшего (если она сухая и не прилипает к телу пострадавшего),

например, за полы куртки, избегая при этом прикосновения к окружающим металлическим предметам и частям тела, не прикрытых одеждой, и с силой оторвать его от токоведущего проводника. e-ecolog.ru/docs

Оттаскивая пострадавшего за ноги, не следует касаться его обуви или одежды без хорошей изоляции своих

рук, так как обувь и одежда могут быть мокрыми и проводить электрический ток. Если нет диэлектрических

перчаток, обмотать руки шарфом, надеть на руки суконную фуражку, опустить рукава куртки или пальто,

использовать прорезиненную или просто сухую материю.

При отсутствии резиновых перчаток и галош надо встать на сухую доску и осторожно оттолкнуть

пострадавшего от проводника тока сухой доской или другим сухим предметом, не проводящим электрический

ток. При отделении пострадавшего от токоведущих частей рекомендуется действовать одной рукой.

При затруднении отделения пострадавшего от токоведущих частей перерубить провода топором с сухой

деревянной ручкой или другим соответствующим инструментом с деревянной ручкой.

Производить это следует

осторожно, в резиновых перчатках и галошах, не касаясь проводов, перерезая каждый провод в отдельности. До

прибытия врача пострадавшему обеспечивают полный покой.

На пораженное место накладывают примочки из спирта или из свежеприготовленного 4% водного раствора

марганцовокислого калия.

Если пострадавший потерял сознание, но дыхание сохранилось, его укладывают на ровную поверхность,

укрывают чем-нибудь теплым, расстегивают одежду, создают приток свежего воздуха.

Рекомендуется дать

пострадавшему нюхать нашатырный спирт, обрызгать лицо водой, растереть и согреть тело.

Если пострадавший дышит очень редко и судорожно, то делают искусственное дыхание непрерывно до

прибытия врача.

8.12. Первая помощь при химических отравлениях.

Удалить пострадавшего из опасной зоны и обеспечить доступ свежего воздуха.

Освободить пострадавшего от

верхней одежды и укрыть чем-либо теплым, применить грелки. Вызвать скорую медицинскую помощь. До ее

прибытия оказать первую помощь в соответствии со сведениями, приведенными в