

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Кафедра «Химия и экология»

Ю.Г. Малова

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Методические указания
по выполнению лабораторных работ

Хабаровск
Издательство ДВГУПС
2012

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73
М 197

Рецензент

Кандидат технических наук,
доцент кафедры «Химия и экология» ДВГУПС
Е. В. Муромцева

Малова, Ю. Г.

М 197 Основные разделы общей химии : метод. указания по выполнению лабораторных работ / Ю. Г. Малова. – Хабаровск : Изд-во ДВГУПС, 2012. – 28 с.

В методических указаниях представлены разделы общей химии, включающие растворы электролитов, основные понятия термохимии, термодинамические константы, окислительно-восстановительные процессы, коррозионные процессы. Каждая лабораторная работа включает основные теоретические сведения по рассматриваемому разделу, вопросы для контроля, порядок выполнения экспериментальной части.

Предназначено для студентов 1–3-го курсов ИИФО всех специальностей, изучающих дисциплину химия.

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73

© ДВГУПС, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Химия как естественная наука является теоретической основой многих технологических процессов, применяемых в строительстве, механизации, энергетике.

Изучение химии должно сочетать теорию и эксперимент, что позволяет сформировать естественно-научное мышление и приобрести навыки решения практических задач.

Цель данных методических указаний – помочь студентам приобрести практические навыки экспериментальной работы и обработки полученных данных, самостоятельно проработать предложенный теоретический материал и подготовиться к выполнению лабораторной работы.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные работы рекомендуется выполнять в отдельной тетради. При оформлении обязательно указать тему работы, ее цель, письменно ответить на вопросы для контроля. При оформлении экспериментальной части необходимо перечислить используемые реактивы, если есть оборудование, название опыта, результаты оформить в виде таблицы, привести уравнения реакций, отразить наблюдения, сделать вывод по тематике опыта.

Лабораторная работа № 1. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Цель работы: изучить теорию электролитической диссоциации. Научится писать реакции ионного обмена. Рассмотреть направление протекания ионообменных реакций. Экспериментально освоить варианты необратимых реакции между электролитами.

1.1. Теоретические сведения

Растворы способные проводить электрический ток называют **электролитами**. Носителями заряда в водных растворах электролитов являются ионы. Частичный или полный распад растворенного вещества на ионы в результате взаимодействия с полярным растворителем называют **электролитической диссоциацией** (теория Аррениуса, 1887 г.).

Электролиты диссоциируют на ионы в различной степени. Полнота распада характеризуется степенью диссоциации.

Степенью диссоциации α называют отношение числа молекул, распавшихся на ионы n_i к общему числу молекул растворенного вещества N_i в растворе

$$\alpha = \frac{n_i}{N_i}.$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы, или в процентах. В зависимости от величины степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты. Слабыми считают электролиты, которые в растворе с молярной концентрацией равной 1 моль/дм³ имеют $\alpha < 3\%$. Если степень диссоциации превышает 30 %, то такой электролит называют сильным.

К сильным электролитам относятся:

- растворимые соли;
- гидроксиды металлов I А подгруппы: *NaOH*, *KOH* и т. д.;

– гидроксиды металлов II A подгруппы (только перечисленные): $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$;

– кислоты (только перечисленные): HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_3$, $HClO_4$.

К слабым электролитам относятся:

– кислоты (кроме указанных выше): HF , H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 и т. д.;

– гидроксиды металлов (кроме указанных выше): $Mg(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ (NH_4OH); и т. д.;

– нерастворимые соли: $HgCl_2$, CdI_2 , $Fe(CNS)_3$ и т. д.;

– растворы органических соединений;

– вода и раствор аммиака NH_4OH .

Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, температуры, концентрации и наличия одноименного иона.

Диссоциация слабых электролитов протекает по схеме:



Равновесие этой системы можно характеризовать *константой равновесия (диссоциации)*

$$K_D = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]},$$

где $[A^+]$; $[B^-]$ – концентрация ионов полученных при диссоциации; $[AB]$ – концентрация недиссоциированных молекул. Чем больше недиссоциированных молекул, тем меньше величина константы диссоциации. Чем меньше значение K_D , тем слабее диссоциирует электролит на ионы и тем устойчивее его молекула.

Процесс диссоциации является экзотермическим, поэтому с повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается.

Ионообменные реакции. При взаимодействии растворов электролитов заряды ионов в ходе реакции не изменяются. Такие реакции называются реакциями *ионного обмена* или *обменными*.

Ионообменные реакции, записываются в *ионно-молекулярном виде*, где сильные электролиты представлены в ионном состоянии, а слабые (газы, твердые вещества) – в молекулярном. Частицы не изменяющие своей концентрации в ходе реакции вычеркиваются, как не участвующие в химическом превращении. Оставшиеся ионы и молекулы составляют *сокращенное ионно-молекулярное уравнение*.

Реакции между электролитами могут быть *обратимыми* и *необратимыми*.

Обратимые протекают в прямом и обратном направлении, которое определяется наличием слабодиссоциированных ионов или молекул как в продуктах реакции, так и в составе исходных растворов.

Необратимые ионообменные реакции протекают только в прямом направлении. Признаками необратимости являются:

– образование осадка:

Вид уравнения	Схема
молекулярное:	$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$
сокращенное:	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow$

– выделение газообразных веществ:

Вид	Схема уравнения реакции
молекулярное:	$Na_2S + 2HCl \rightleftharpoons H_2S \uparrow + 2NaCl$
сокращенное:	$S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S \uparrow$

– образование слабого электролита:

Вид	Схема уравнения реакции
молекулярное:	$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightleftharpoons 2CH_3COOH + Na_2SO_4$
сокращенное:	$2CH_3COO^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2CH_3COOH$

– образование комплексных ионов:

Вид	Схема уравнения реакции
молекулярное:	$Hg(NO_3)_2 + 4KI \rightleftharpoons K_2[HgI_4] + 2KNO_3$
сокращенное:	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$

– образование молекулы воды:

Вид	Схема уравнения реакции
молекулярное:	$HCl + KOH \rightleftharpoons KCl + H_2O$
сокращенное:	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

1.2 Экспериментальная часть

Реактивы: 3 %-й раствор сульфата меди ($CuSO_4$), 10 %-й раствор гидроксида натрия ($NaOH$), 20 %-й раствор ацетата аммония (CH_3COONH_4), 10 %-й раствор соляной кислоты (HCl), 3 %-й раствор хлорида железа (III) ($FeCl_3$), 1 %-й раствор гексацианоферрата (II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$).

Опыт № 1. Реакции, идущие с образованием осадка

В пробирку налить 1–2 мл раствора сульфата меди и добавить равный объем раствора гидроксида натрия. Разобрать схему уравнения реакции. Составить сокращенное ионное уравнение. Записать наблюдения (табл. 1). Сделать вывод о направлении протекания реакции.

Таблица 1

Результаты эксперимента

Вид	Схема уравнения реакция	Наблюдение
Молекулярное	$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 \downarrow + NaSO_4$	
Сокращенное ионное		

Опыт № 2. Реакции, идущие с образованием слабого электролита

В две пробирки налить по 2–3 мл раствора ацетата аммония и добавить по капле в одну раствор гидроксида натрия, в другую – соляной кислоты. Дописать сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций в таблице результатов. По запаху определить образовавшиеся вещества, отразить в графе наблюдений (табл. 2). Сделать вывод об обратимости данного типа реакций.

Таблица 2

Результаты эксперимента

Вид	Схема уравнения реакции	Наблюдение
I пробирка		
Молекулярное	$CH_3COONH_4 + NaOH = CH_3COONa + NH_4OH$	
Сокращенное ионное		
II пробирка		
Молекулярное	$CH_3COONH_4 + HCl = CH_3COOH + NH_4Cl$	
Сокращенное ионное		

Опыт № 3. Реакции, идущие с образованием труднорастворимого комплексного соединения

В пробирку налить 1–2 мл раствора хлорида железа (III) и добавить раствора гексацианоферрата (II) калия. Записать наблюдения (табл. 3). Разобрать схемы уравнений реакции. Сделать вывод о направлении протекания реакции.

Таблица 3

Результаты эксперимента

Вид	Схема уравнения реакция	Наблюдение
Молекулярное	$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$	
Сокращенное ионное	$4Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	

Контрольные вопросы

1. Что понимается под электролитической диссоциацией?
2. Каков физический смысл степени диссоциации, ее формульное выражение?
3. Классификация электролитов по степени диссоциации.
4. Понятие константы диссоциации, для каких электролитов применяется?
5. Реакции ионного обмена и их направленность.

Лабораторная работа № 2. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель: теоретически изучить энергетические эффекты при химических превращениях, законы их описывающие, термодинамические константы. Рассмотреть особенности написания термохимических уравнений. Экспериментально определить энтальпию реакции.

2.1. Теоретические сведения

Большинство химических процессов протекает с выделением или поглощением энергии. Обычно эта энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты, называют *экзотермическими*, с поглощением – *эндотермическими*.

Теплоту Q_p изобарно-изотермического ($P; V = \text{const}$) процесса, можно выразить через изменение энтальпии ΔH :

$$Q_p = \Delta U + PV = -\Delta H ;$$

$$Q_p = -\Delta H ,$$

т. е. при постоянном давлении изменение энтальпии системы ΔH равно тепловому эффекту, взятому с противоположным знаком.

Абсолютное значение энтальпии, так же, как и внутренней энергии, определить экспериментально невозможно, но можно измерить величину Q_p и найти изменение энтальпии ΔH .

При экзотермических реакциях теплота выделяется $Q_p > 0$, при этом энтальпия системы уменьшается, а величину ΔH считают отрицательной ($\Delta H < 0$). При эндотермических реакциях теплота поглощается, при этом энтальпия системы увеличивается, а величину ΔH считают положительной ($\Delta H > 0$).

При сравнении энтальпий различных реакций используют понятие «стандартные условия». Это состояние вещества при давлении 101,3 кПа, температуре 298 К, и концентрации равной $1^{\text{моль}}/\text{л}$.

Энтальпией образования ΔH_{298}^0 химического соединения называется тепловой эффект реакции образования одного моль этого соединения из простых веществ, взятых в устойчивых агрегатных состояниях, при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования сложных веществ определены и сведены в таблицы термодинамических констант. Энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (графит, ромбическая сера, жидкий бром, кристаллический йод и т. д.), принимают равными нулю.

Энтальпии образования характеризуют устойчивость химических соединений. Чем выше (по абсолютной величине) отрицательное значение энтальпии образования химического соединения, тем оно более устойчиво. Соединения с положительными значениями энтальпий образования являются неустойчивыми.

Уравнения, для которых указывается тепловой эффект, называются *термохимическими*.

При написании термохимических уравнений тепловой эффект указывают в правой части уравнения. Он зависит от агрегатного состояния реагирующих и образующихся веществ, которые указываются в термохимическом уравнении в скобках. Рассмотрим на примере реакции образования оксида свинца:



Тепловые эффекты реакций можно определить экспериментально, используя прибор – *калориметр*. Если экспериментально тепловой эффект реакции измерить невозможно или затруднительно, то в этом случае пользуются термохимическими расчетами, основанными на правилах и законах термохимии.

Закон Лавуазье–Лапласа(1784 г.) – первый закон термохимии:

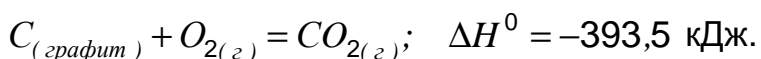
тепловой эффект реакции образования сложного вещества из простых веществ равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку тепловому эффекту его разложения на простые вещества

$$\Delta H^{обр} = -\Delta H^{разл}.$$

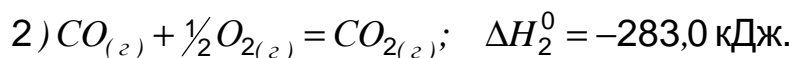
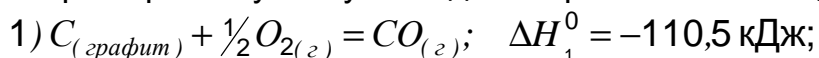
Закон Гесса (1840 г.) – второй закон термохимии:

тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ($P = \text{const}$) или постоянном объеме ($V = \text{const}$) зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий реакции (пути реакции).

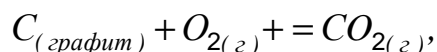
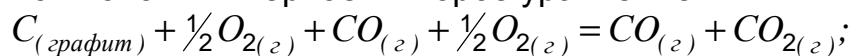
Смысл этого закона можно показать на конкретном примере образования оксида углерода (IV) из графита. Этот процесс можно осуществить или сжигая сразу графит до CO_2 :



или через промежуточную стадию образования оксида углерода (II) CO :



Если сложить первое и второе уравнение:



тогда

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0,$$

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

Следовательно, термохимическими уравнениями можно оперировать как алгебраическими. Это следствие продемонстрировано на энтальпий-

ной диаграмме окисления графита, приведенной на рис. 1, где показаны значения энтальпий каждой рассматриваемой реакции.

Для термохимических расчетов удобно пользоваться балансовым уравнением, которое вытекает из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p} = \sum \Delta H_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum \Delta H_{\text{исх}}^{\text{обр}},$$

тепловой эффект реакции $\Delta H_{x.p}$ равен сумме стандартных энтальпий образования продуктов $\sum \Delta H_{\text{прод}}^{\text{обр}}$ реакции минус сумма стандартных энтальпий образования исходных веществ $\sum \Delta H_{\text{исх}}^{\text{обр}}$ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Принцип Берто–Томсена:

системы с наименьшей энергией являются наиболее устойчивыми, следовательно, химические процессы протекают в направлении уменьшения внутренней энергии системы, т. е. в сторону экзотермических реакций, так как в этом случае внутренняя энергия конечных продуктов реакции будет меньше исходных.

Химическая термодинамика рассматривает системы, состоящие из громадного числа частиц (порядка числа Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$).

Состояние системы можно охарактеризовать

– с одной стороны, определенными значениями ее макроскопических свойств (термодинамических параметров), таких как температура, давление, объем, состав, которые определяют *макросостояние системы*;

– с другой, каждому макросостоянию системы соответствует сумма определенных состояний каждой частицы (молекулы, атом) с указанием мгновенных характеристик: ее положения в пространстве, скорости и направления перемещения, энергии, которые определяют *микросостояние частицы*.

Число микросостояний, которое осуществляет данное макросостояние вещества, называется *термодинамической вероятностью* его состояния W . То или иное макросостояние системы тем более вероятно, чем большим числом микросостояний оно может осуществляться.

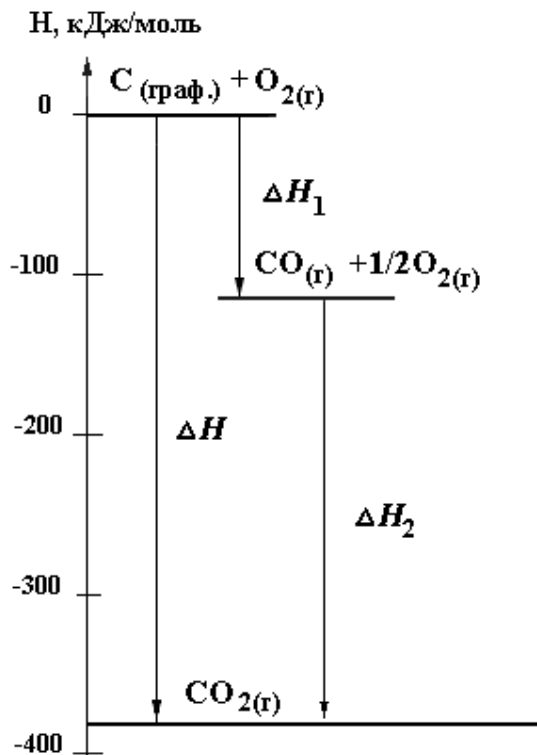


Рис. 1. Энтальпийная диаграмма окисления графита

Вследствие очень больших величин микросостояний более удобно характеризовать состояние системы величиной, обратно пропорциональной ее логарифму. Эта величина называется энтропией S :

$$S = \frac{R}{N_A \cdot \ln W},$$

где $R = 8,314$ – универсальная газовая постоянная Дж/моль·град;
 N_A – число Авогадро.

Энтропия является мерой разупорядоченности или вероятности состояния системы. Если система переходит из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное, то энтропия S возрастает и изменение энтропии ΔS в ходе процесса будет величиной положительной $\Delta S > 0$. Если наблюдается обратный процесс, то энтропия в системе уменьшается $\Delta S < 0$.

Самопроизвольные процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника.

Второй закон термодинамики:

в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии: $\Delta S > 0$.

Энтропия является характеристической функцией системы, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ. Поэтому стандартное изменение энтропии при химической реакции равно сумме стандартных энтропий конечных продуктов $\sum S_{\text{прод}}^{\text{обр}}$ реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ $\sum S_{\text{исх}}^{\text{обр}}$ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{x.p} = \sum S_{\text{прод}}^{\text{обр}} - \sum S_{\text{исх}}^{\text{обр}}.$$

Самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое.

При протекании любых химических или физико-химических процессов в изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$) одновременно действует две конкурирующие тенденции:

- с одной стороны, система стремится к минимуму энергии, т. е. к состоянию, соответствующему минимальному значению энтальпии;
- с другой, стремится перейти в наиболее вероятное, наиболее разупорядоченное состояние, т. е. в состояние с максимальным значением энтропии.

Проявляется действие двух прямо противоположных факторов – *энтальпийного ΔH* и *энтропийного $T\Delta S$* . Первый фактор отражает стремление системы к объединению и порядку, второй, наоборот, отражает стремление к разъединению и беспорядку. Функцией, вклю-

чающей в себя оба этих фактора, является энергия Гиббса ΔG , определяемая уравнением

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

Часть теплоты ΔG , которая может быть использована для совершения работы, часто называют также свободной энергией, которая является характеристической функцией, т. е. ее изменение не зависит от пути осуществления процесса, а определяется только состоянием исходных и конечных веществ

$$\Delta G_{x.p} = \sum \Delta G_{prod}^{обр} - \sum \Delta G_{исх}^{обр}.$$

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. Когда в системе наступает равновесие, энтальпийный и энтропийный факторы уравниваются друг друга

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

Применительно к химическому равновесию это означает, что прямая и обратная химические реакции протекают в равной степени.

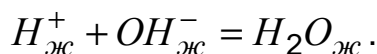
Изменение свободной энергии Гиббса является критерием определения направления самопроизвольного протекания реакции в изобарно-изотермических условиях. Когда ΔG отрицательно $\Delta G < 0$, реакция идет самопроизвольно. Если же $\Delta G > 0$, то это свидетельствует о невозможности осуществления процесса в данных условиях, обратная реакция возможна. И наконец, если $\Delta G = 0$, то обратимая система находится в состоянии химического равновесия. Значение ΔG служит критерием самопроизвольного протекания реакции только при стандартных условиях.

2.2. Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование: раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм³, раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³, калориметрическая установка, термометр.

Задание: определить теплоту нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и рассчитать энергию Гиббса данной реакции.

Согласно теории электролитической диссоциации нейтрализация сильной кислоты сильным основанием в разбавленном растворе отвечает ионно-молекулярному уравнению



Теоретические значения энтальпии и энтропии реакции нейтрализации рассчитываются, используя табличные данные:

$$\Delta H_{x.p}^{теор} = \Delta H_{H_2O}^0 - (\Delta H_{OH^{-}}^0 + \Delta H_{H^{+}}^0) = -286 - (-230 + 0) = -56 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{x.p}^{теор} = S_{H_2O}^0 - (S_{OH^{-}}^0 + S_{H^{+}}^0) = 69,95 - (-10,71) = 80,66 \text{ кДж/моль}.$$

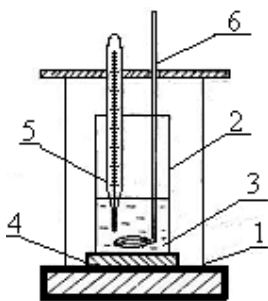


Рис. 2. Калориметрическая установка: 1 – внешний изолирующий сосуд; 2 – калориметрический стакан; 3 – реакционная смесь; 4 – подставка; 5 – термометр; 6 – мешалка

Опыт проводят в калориметрической установке (рис. 2).

Во внутренний стакан калориметра налить 25 см³ раствора гидроксида натрия, замерив объём раствора цилиндром. Измерить температуру раствора. В другой мерный цилиндр налить такой же объём раствора соляной кислоты. Быстро влить кислоту в калориметрический стакан и отметить максимальную температуру, которую покажет термометр. Данные опыта оформить в виде табл. 4.

Таблица 4

Результаты эксперимента

Масса калориметрического (узнать у преподавателя) стакана m_1 , кг	Суммарный объём жидкости в стакане V , см ³	Температура t , °C	
		Начальная	Конечная

По полученным данным определить:

1. Разницу температур, K

$$\Delta T = T_k - T_n.$$

2. Массу жидкости m_2 в калориметрическом стакане, кг, $m = V \cdot \rho$ (при расчёте принять плотность жидкости равной 1 г/см³).

3. Теплоёмкость системы, Дж/К,

$$\sum C = C_1 m_1 + C_2 m_2;$$

если удельная теплоёмкость стекла $C_1 = 0,75 \cdot 10^3$ Дж/кгК;

удельная теплоёмкость жидкости $C_2 = 4,18 \cdot 10^3$ Дж/кгК.

4. Количество теплоты q , Дж, выделившейся при реакции

$$q = \sum C \cdot \Delta T.$$

5. Число молей воды, учитывая, что из 1 моля щёлочи получается 1 моль воды, а C (кислоты) = C (щёлочи) = 1 моль/дм³.

$$\eta_{H_2O} = V \cdot C = 25 \text{ см}^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3 = 0,025 \text{ моль}.$$

6. Практическое изменение энтальпии реакции нейтрализации, кДж/моль,

$$\Delta H_{x.p.}^{прат.} = -\frac{q}{\eta_{H_2O}} \text{ Дж/моль}; \times 10^{-3} \text{ кДж/моль}.$$

7. Ошибку α , %, в опыте по формуле

$$\alpha = \left| \frac{\Delta H_{x.p.}^{теор.} - \Delta H_{x.p.}^{практ.}}{\Delta H_{x.p.}^{теор.}} \right| \times 100 \%$$

8. Рассчитать значение энергии Гиббса, кДж/моль:

$$\Delta G = \Delta H_{x.p.}^{практ} - T^{экср} \Delta S_{x.p.}^{теор}$$

В выводе дать термодинамическую характеристику реакции нейтрализации по значению величин ΔH и ΔG .

Контрольные вопросы

1. Что понимают под тепловым эффектом реакций? Понятие энтальпии.
2. Каковы особенности написания термохимических уравнений?
3. Назовите основные законы термохимии.
4. Какие вы знаете направления протекания химических процессов? Объясните понятие «энтропия».
5. Самопроизвольность химических превращений. Свободная энергия Гиббса.

Лабораторная работа № 3.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Цель работы: экспериментальное изучение окислительно-восстановительных свойств некоторых веществ и соединений. Освоение методики составления электронных уравнений и расстановки коэффициентов; определение окислителя и восстановителя, процесса окисления и восстановления.

3.1. Теоретические сведения

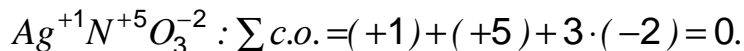
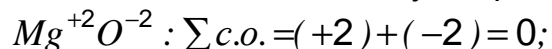
В процессе протекания химических реакций может происходить смещение или полный переход электронов от одних атомов или ионов к другим. В результате этого происходит изменение степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Степень окисления (с.о.) определяют как заряд атома элемента в соединении, который возник бы на данном атоме, если предположить, что все связи в соединении ионные, поэтому степень окисления представляет собой величину условную, формальную.

Окислительно-восстановительными называют реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Правила определения степени окисления

1. Любая молекула электронейтральна, поэтому сумма всех степеней окисления атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю, *например*:



2. В простых веществах степень окисления атомов равна нулю, *например*: Mg^0, O_2^0, H_2^0, S^0 и т. д.

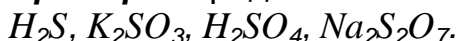
3. Все элементы делятся на элементы с постоянной и переменной степенями окисления. Это зависит от электронного строения атомов и от положения элемента в периодической таблице. К элементам с постоянной степенью окисления, равной номеру группы, относятся элементы I–II групп главных подгрупп.

4. Водород в соединениях имеет, как правило, степень окисления +1. Исключением являются гидриды активных металлов LiH, CaH_2 , в которых водород имеет степень окисления –1.

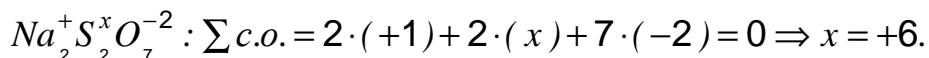
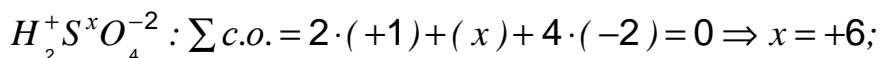
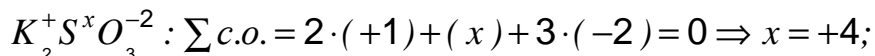
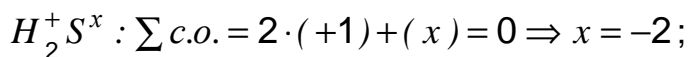
5. Кислород, как правило, имеет степень окисления –2. Кроме пероксидов H_2O_2, BaO_2 , содержащих группу $-O-O-$, где степень окисления кислорода равна –1. Во фториде кислорода OF_2 степень окисления кислорода равна +2.

6. Степень окисления обозначают арабской цифрой со знаком «+» или «–» перед цифрой. Заряд реальных ионов обозначают также, но знак ставят после цифры.

Пример. Определите степень окисления серы в соединениях:

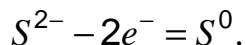
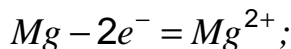


Решение. Учитывая, что степень окисления водорода, калия и натрия равна +1, а кислорода –2, составим алгебраические уравнения с учетом числа частиц в молекуле, обозначив степень окисления серы, равной «X».

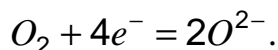
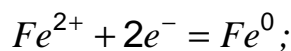


Основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

1. **Процесс окисления** сопровождается отдачей электронов атомом, молекулой или ионом. При окислении степень окисления элемента повышается



2. Процесс восстановления сопровождается присоединением электронов атомом, молекулой или ионом. При восстановлении степень окисления элемента понижается



3. Вещества, атомы (молекулы или ионы) которых отдают электроны, называются *восстановителями*. Восстановитель Mg^0 , S^{2-} электроны отдает, степень окисления его повышается, а сам он при этом окисляется.

4. Вещества, атомы (молекулы или ионы) которых присоединяют электроны, называются *окислителями*. Окислитель Fe^{2+} , O_2 электроны принимает, степень окисления его понижается, а сам он при этом восстанавливается.

5. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов присоединенных окислителем.

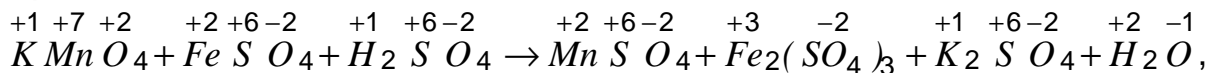
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Для составления уравнения окислительно-восстановительного процесса необходимо знать продукты реакции, которые устанавливаются либо экспериментально, либо на основе известных свойств веществ.

Метод электронного баланса используется для подбора коэффициентов окислительно-восстановительных реакций. Основан на сравнении степени окисления атомов в исходных веществах и продуктах реакции. Коэффициенты подбираются уравниванием числа перемещаемых электронов.

Записываем уравнение реакции:



определяем степени окисления атомов всех элементов, участвующих в реакции:



находим окислитель и восстановитель и составляем электронные уравнения, уравниваем число отданных и принятых электронов по наименьшему общему кратному (нок):

		нок	коэф.	
восстановитель	$S^{4+} - 2e^{-} = S^{6+}$	10	5	окисление
окислитель	$Mn^{7+} + 5e^{-} = Mn^{2+}$		2	восстановление

Полученные коэффициенты подставляем в уравнение реакции перед формулами веществ окислителя и его восстановленной формой, и восстановителя и его окисленной формой. Далее подбираем коэффициенты для атомов элементов не изменивших степени окисления, сначала уравниваем катионы металлов, затем ионы неметаллов. Последним уравнивается водород:



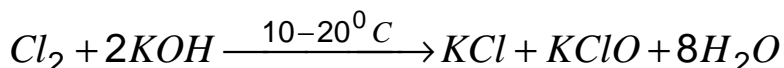
Проверяем расстановку коэффициентов по кислороду:

в левой части $2 \times 4 + 10 \times 4 + 8 \times 4 = 80$;

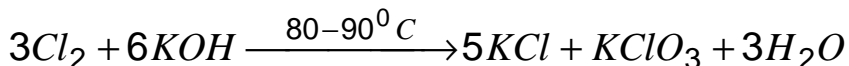
в правой части: $2 \times 4 + 4 \times 3 \times 5 + 4 + 8 = 80$.

Факторы оказывают влияние на протекание окислительно-восстановительных реакций:

– **температура:**



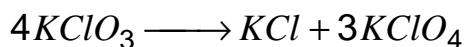
		нок	коэф.	
восстановитель	$Cl_2 - 2e^- = 2Cl^-$	2	1	окисление
окислитель	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^+$		1	восстановление



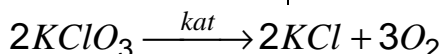
		нок	коэф.	
восстановитель	$Cl_2 - 2e^- = 2Cl^-$	10	5	окисление
окислитель	$Cl_2 + 10e^- = 2Cl^{5+}$		1	восстановление

Увеличение температуры повышает окислительные свойства.

– **присутствие катализатора:**



		нок	коэф.	
восстановитель	$Cl^{5+} - 6e^- = Cl^-$	6	1	окисление
окислитель	$Cl^{5+} + 2e^- = Cl^{7+}$		3	восстановление



		нок	коэф.	
восстановитель	$Cl^{5+} - 6e^- = Cl^-$	6	1	окисление
окислитель	$2O^{2-} + 2e^- = O_2^0$		3	восстановление

Присутствие катализатора изменяет состав продуктов окислительно-восстановительных реакций.

– ***pH среды протекания реакции:***

кислая среда



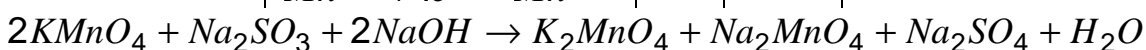
		ноч	коэф.	
восстановитель	$S^{4+} - 2e^- = S^{6+}$	10	5	окисление
окислитель	$Mn^{7+} + 5e^- = Mn^{2+}$		2	восстановление



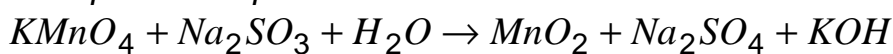
щелочная среда



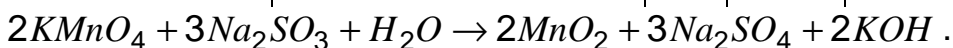
		ноч	коэф.	
восстановитель	$S^{4+} - 2e^- = S^{6+}$	2	1	окисление
окислитель	$Mn^{7+} + 1e^- = Mn^{6+}$		2	восстановление



нейтральная среда



		ноч	коэф.	
восстановитель	$S^{4+} - 2e^- = S^{6+}$	6	3	окисление
окислитель	$Mn^{7+} + 3e^- = Mn^{4+}$		2	восстановление



3.2. Экспериментальная часть

Реактивы: 10 %-й раствор перманганата калия ($KMnO_4$), 10 %-й раствор гидроксида натрия ($NaOH$), 2 %-й раствор серной кислоты (H_2SO_4), порошок сульфита натрия (Na_2SO_3).

Опыт: Влияние реакции среды на окислительные свойства перманганата калия.

В три пробирки налить раствор перманганата калия. В первую пробирку добавляем серную кислоту, для создания кислой реакции среды. Во вторую пробирку прибавляем раствор гидроксида натрия, для создания щелочной реакции среды, и в третью пробирку – дистиллированной воды (нейтральная реакция среды). В качестве восстановителя в каждую пробирку добавляем порошок сульфита натрия.

Наблюдаем изменение окраски малинового раствора перманганата калия в каждой пробирке. Записать наблюдения по каждой реакции. Составить соответствующие окислительно-восстановительные реакции, подобрать коэффициенты уравнений методом электронного баланса. Сделать вывод о влиянии среды на окислительные свойства перманганата калия.

Контрольные вопросы

1. Объясните, что такое окислительно-восстановительные реакции? Понятие степени окисления.
2. Какие правила определения степеней окисления элементов в соединениях?
3. Назовите основные положения теории окислительно-восстановительных реакций.
4. Порядок составления окислительно-восстановительных уравнений.
5. Как влияют разные условия на протекание окислительно-восстановительных реакций?

Лабораторная работа № 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

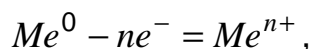
Цель работы: экспериментально изучить коррозионные процессы химического и электрохимического характера, происходящие с металлами под воздействием внешней среды. Сравнить скорость разрушения металлов под влиянием различных факторов. Усвоить способы защиты металлов от коррозии.

4.1. Теоретические сведения

Коррозией металлов называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды.

В общем виде процесс коррозии металла выражается следующей схемой: металл + агрессивный компонент → продукт коррозии.

Химическая природа коррозионного процесса – окислительно-восстановительная, при этом металл всегда окисляется:



а агрессивный компонент из окружающей среды (окислитель) – восстанавливается:



Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость. В природе, как правило, в чистом виде встречаются только благородные металлы (*Pt, Au, Ag* и т. д.), остальные металлы встречаются в виде соединений с неметаллами (минералы, руды). Причиной этого является высокая химическая активность большинства металлов по отношению к кислороду и другим неметаллическим элементам (сере, хлору, фосфору и т. д.).

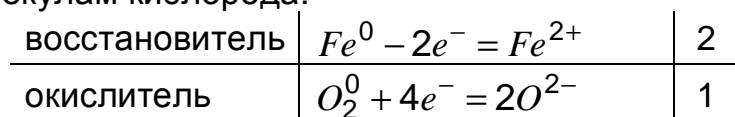
Коррозионные процессы протекают на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью.

В зависимости от условий взаимодействия металла с окружающей средой и механизма протекания процесса, различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. Но при этом в обоих случаях происходит процесс окисления металла.

При **химической коррозии** атом металла, окисляясь, отдает свои электроны непосредственно молекулам, атомам или ионам окислителя. Переход металла в окисленное состояние происходит одновременно с восстановлением окислителя, без возникновения в системе электрического тока. Примером химической коррозии может служить разрушение металлов при взаимодействии:

- с сухими газами (O_2 , Cl_2 , SO_2 и др.);
- с жидкими неэлектролитами (нефтью, бензином и т. д.).

На поверхности металла, например, железа, одновременно протекают два процесса: процесс окисления железа и процесс восстановления кислорода. При этом электроны от атомов железа непосредственно переходят к молекулам кислорода:



Скорость химической коррозии определяется скоростью самой медленной стадии, протекающей при коррозии, и зависит в основном от свойств металла и характера образующейся на его поверхности пленки продуктов коррозии (в нашем примере – оксида железа). Чем плотнее структура такой пленки, тем меньше скорость коррозии металла и наоборот. Пленка оксидов железа обладает рыхлой структурой, поэтому железо (сталь, чугун) в атмосфере кислорода подвергается коррозии в значительной степени.

Такие металлы, как *Al, Mg, Zn, Cr, Ti, Be, Ni, Cu* и другие при взаимодействии с кислородом образуют плотные оксидные пленки Me_xO_y , поэтому устойчивы в атмосфере кислорода.

На скорость процесса коррозии сильное влияние оказывают температура и давление. С повышением температуры и давления скорость коррозии возрастает.

Электрохимической называется коррозия, протекающая в среде электролита с возникновением в системе электрического тока.

В основе электрохимической коррозии лежит образование большого числа микроскопических гальванических элементов в системе:

металл – окислитель – электролит.

При электрохимической коррозии окисление металла и восстановление окислителя происходит на различных участках поверхности металла. Участок, на котором происходит окисление металла поляризуется анодно (отрицательная поляризация), а участок на котором восстанавливается среда поляризован катодно (положительно). Переход электронов от атомов металла к окислителю осуществляется через посредника.

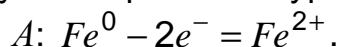
Коррозионный гальванический элемент отличается от обычного гальванического элемента тем, что в нем электроды соединены не проводником, а находятся в непосредственном контакте друг с другом, т. е. образуется короткозамкнутый (без внешней цепи передачи электронов) гальванический элемент.

Например, рассмотрим механизм электрохимической коррозии разрушения железа, содержащего примесь меди, в среде электролита.

На любом металлическом электроде, погруженном в раствор электролита, возникает избыточный отрицательный заряд (поляризация), вызванный растворением металла. Если два металлических электрода соединить между собой металлическим проводником, то образуется гальванический элемент, в котором электроны движутся от электрода с меньшим электродным потенциалом (анода) к электроду с большим потенциалом – катоду.

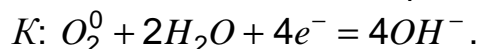
В нашем примере анодом является железо, так как имеет более низкое значение электродного потенциала $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В, а катодом является медь, которая характеризуется более высоким значением электродного потенциала $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$ В.

Независимо от характера электролита, анодный процесс в данном случае выражается уравнением:

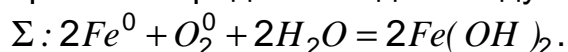


Катодный процесс при электрохимической коррозии определяется характером электролита.

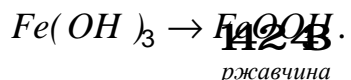
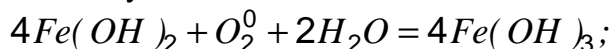
При атмосферной коррозии в нейтральной среде электролитом служит вода, а окислителем – растворенный в ней кислород:



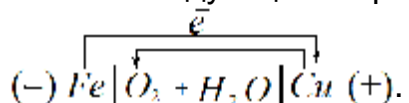
Суммарное уравнение процесса атмосферной коррозии железа в нейтральной среде выглядит следующим образом:



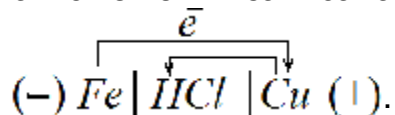
В присутствии кислорода и воды гидроксид железа(II) окисляется и переходит в гидроксид железа(III), который затем модифицируется в ржавчину:



Схему короткозамкнутого коррозионного гальванического элемента в данном случае можно записать следующим образом:



В кислой среде (например, в соляной кислоте) схема коррозионного гальванического элемента может быть записана:



Окислителем железа в данном случае будут ионы водорода H^+ .

Суммарный процесс коррозии железа в контакте с медью в соляной кислоте можно записать:

A:	$Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$	1
K:	$2H^+ + 2e^- = H_2^0$	1
Σ	$Fe^0 + 2HCl = FeCl_2$	

Роль катода в коррозионном гальваническом элементе могут играть зерна цементита или углерода, а также карбид железа (Fe_3C), или пятна оксида металла, образующиеся на поверхности металла.

К возникновению коррозионных гальванических элементов может приводить и неодинаковый доступ кислорода к разным участкам поверхности металла (так называемая дифференциальная аэрация). При этом у активных металлов (Fe , Zn и др.) анодом является участок, к которому доступ кислорода затруднен, а катодом – участок, лучше снабжаемый кислородом. Для пассивных металлов (Pb , Cu и др.) наблюдается обратная картина.

К основным факторам, влияющим на **скорость электрохимической коррозии**, относятся:

- химические свойства металла;
- свойства продуктов его коррозии.

Более устойчивы к коррозии металлы с однородной структурой, содержащие небольшое количество примесей, не имеющие внутренних напряжений. Менее устойчивы технические металлы сильно загрязненные примесями, а также металлические конструкции, работающие под нагрузкой.

Увеличивает скорость электрохимической коррозии присутствие в электролитах веществ, повышающих их электропроводность, и соединений, которые препятствуют образованию на поверхности металла защитной пленки из продуктов реакции коррозии ($NaCl$, KCl и т. д.). Адсорбируясь на поверхности металла, они препятствуют образованию сплошной защитной пленки оксида или гидроксида металла. По этой причине многие металлы быстро разрушаются в морской воде.

Методы защиты металлов от коррозии

В практике широко используются следующие методы защиты металлов от коррозии.

1. Защитные покрытия

Виды покрытий:

а) органические покрытия (краски, лаки, эмали, смазочные масла, полимерные покрытия и т. д.);

б) неорганические покрытия (оксидные или солевые пленки). Пассивирование металлов, созданием на поверхности прочной оксидной (реже солевой) пленки;

в) металлические покрытия. Используются металлы устойчивые в агрессивных средах – цинк, хром, никель, серебро, золото и т. д. Металлические покрытия делятся на два вида: анодные и катодные.

2. Электрохимическая защита:

а) протекторная защита. К защищаемой металлической конструкции присоединяют более активный металл – протектор.

б) электрическая защита. Защищаемая металлическая конструкция присоединяется к отрицательному электроду источника постоянного тока, а к положительному электроду присоединяется вспомогательный электрод (ненужный кусок железа), который разрушается, предохраняя металлическую конструкцию от разрушения.

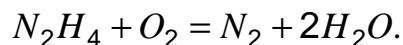
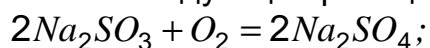
3. Применение ингибиторов

Ингибиторы – вещества, замедляющие скорость реакции коррозии.

Различные органические соли и кислоты, амины, неорганические соли, такие как хроматы, фосфаты, нитраты, уротропин и т. д.

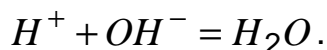
4. Изменение свойств коррозионной среды

В систему вводятся вещества, способные уменьшить концентрацию вредных компонентов (кислорода – O_2 , ионов хлора – Cl^- , ионов водорода – H^+ и т. д.). Концентрацию кислорода можно понизить, вводя в систему сульфит натрия Na_2SO_3 или гидразин N_2H_4 . Поглощение кислорода происходит в результате следующих реакций:



Концентрацию кислорода в растворе можно уменьшить кипячением или барботированием раствора инертным газом.

Концентрацию ионов водорода уменьшают и путем нейтрализации их щелочью:



5. Легирование металлов

Создание сплавов, медленно подвергающихся коррозии. В металл вводятся различные добавки – хром, марганец, вольфрам и другие металлы. При этом повышается однородность структуры и резко снижается возможность образования коррозионных гальванических пар. Легированные стали широко применяются для изготовления деталей, работающих в особо агрессивных средах.

4.2. Экспериментальная часть

Реактивы: 3 %-й раствор хлорида натрия ($NaOH$), спиртовый раствор фенолфталеина, 10 %-й раствор серной кислоты (H_2SO_4), 3 %-й раствор гексацианоферрата(III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$).

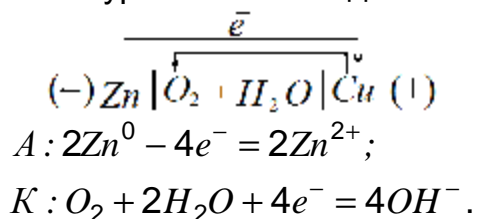
Оборудование: стеклянная изогнутая U-образная трубка, два электрода цинковый и медный соединенные проводником, канцелярские скрепки, грунлы металлов цинка Zn и олова Sn .

Опыт № 1. Коррозионная гальваническая пара в нейтральной среде.

В U-образную трубку залить раствор хлорида натрия до половины объема, в каждое колено трубки добавить 2–3 капли фенолфталеина (индикатора щелочной среды OH^{-}).

Электроды из меди и цинка, соединенные проводником, погрузить в разные колена трубки таким образом, чтобы они были погружены в раствор электролита наполовину.

Составить схему коррозионной гальванической пары Cu/Zn в нейтральной среде O_2 , H_2O . Записать уравнения катодного и анодного процессов:



Отметить наблюдение. Возле какого электрода появляется малиновое окрашивание? В выводе отразить экспериментальное подтверждение того, что медь является катодом по отношению к цинку.

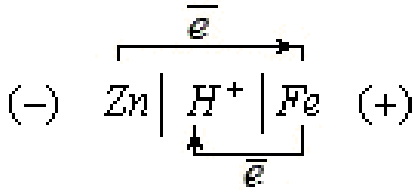
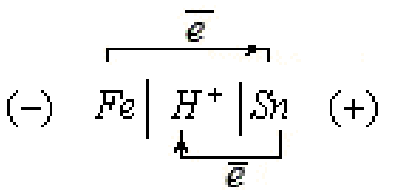
Опыт № 2. Коррозионные процессы при катодном и анодном покрытии.

В двух пробирках приготовить раствор электролита: 1–2 см³ серной кислоты) с 3–5 каплями гексацианоферрата(III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$).

Взять две канцелярских скрепки и закрепить в одной кусочек цинка, а в другой – кусочек олова. Поместить скрепки в приготовленные пробирки с раствором электролита (табл. 5).

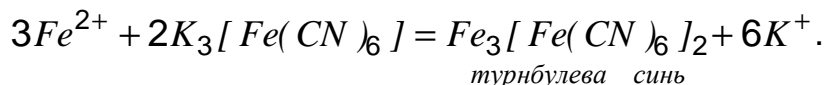
Таблица 5

Результаты эксперимента

I пробирка	II пробирка
	
$A: Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$ $K: 2H^+ + 2e^- = H_2^0$	$A: Fe^0 - 2e^- = Fe^{2+}$ $K: 2H^+ + 2e^- = H_2^0$

Записать схемы полученных гальванических пар в кислой среде, уравнения электродных реакций (табл. 5).

Отметить наблюдения по каждой пробирке. Учесть, что окрашивание в пробирках обеспечивает наличие в растворе электролита гексацианоферрата(III) калия, который является качественным реагентом на ионы железа(II). Реакция идет по схеме:



Сделать вывод какой из металлов используют для катодного, а какой для анодного покрытия.

Контрольные вопросы

1. Объясните химическую основу коррозионных процессов.
2. Какие существуют типы коррозии?
3. В чём особенности катодных и анодных процессов при электрохимической коррозии в разных средах?
4. Какие факторы влияют на скорость коррозионных процессов?
5. Какие методы защиты металлов от коррозии существуют?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник для технических направлений и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2007. – 558 с.
2. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для вузов / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 2007. – 650 с.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – Л. : Химия, 2007. – 280 с.
4. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2001. – 743 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	4
Лабораторная работа № 1. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	4
1.1. Теоретические сведения.	4
1.2. Экспериментальная часть	6
Контрольные вопросы	8
Лабораторная работа № 2. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	8
2.1. Теоретические сведения.	9
2.2. Экспериментальная часть	13
Контрольные вопросы	15
Лабораторная работа № 3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ	15
3.1. Теоретические сведения.	15
3.2. Экспериментальная часть	19
Контрольные вопросы	20
Лабораторная работа № 4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ	20
4.1. Теоретические сведения.	20
4.2. Экспериментальная часть	25
Контрольные вопросы	26
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	27

Учебное издание

Малова Юлия Германовна

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ

Методические указания

Редактор *А. А. Иванова*

Технический редактор *С. С. Заикина*

План 2012 г. Поз. 9.21. Подписано в печать 09.08.2012.
Уч.-изд. л. 0,9. Усл. печ. л. 1,7. Зак. 267. Тираж 80 экз. Цена 101 р.

Издательство ДВГУПС
680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47.