

1 Основные понятия в химии. Газовые законы

1.1 Основные понятия в химии

Все вещества, которые окружают человека, и которые он использует в своей деятельности, условно можно разделить на две большие совокупности: возникшие естественным путем в ходе эволюции Земли и полученные искусственно, синтетически. К первым можно отнести кислород воздуха, воду, глину (глинозем), различные соли, нефть, уголь, то есть вещества минерального растительного и животного происхождения. К другим относятся сахар, бензин, уксусная кислота, металлы и их сплавы, полимеры и многие другие вещества.

Каждое вещество обладает определенным набором химических свойств, то есть способностью вступать в те или иные химические реакции.

Все химические вещества состоят из частиц; простые частицы называются атомами, а сложные – молекулами.

Атом – это наименьшая химическая частица вещества. При разрушении атом распадается на более мелкие («элементарные») физические частицы, из которых и построены любые атомы, но число этих частиц у разных атомов различное. Любой атом – электронейтральная частица.

Определенный вид атомов называется химическим элементом. Каждый элемент имеет свое название и свой символ, например, элементы азот N, железо Fe, золото Au и т.д.

Молекулы – это наименьшие частицы вещества, сохраняющие все его химические свойства. Все молекулы построены из атомов, а поэтому также электронейтральны. Состав молекулы передается химической формулой, включающей символы элементов, ее образующих (качественный состав), и нижние числовые индексы, показывающие число атомов данного элемента в конкретной молекуле (количественный состав молекулы). Например, формула молекулы воды, состоящей из двух атомов водорода H и одного атома кислорода O, записывается H₂O.

Атомы элементов и молекулы веществ характеризуются определенной физической (абсолютной) массой m : например, масса атома водорода составляет $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Абсолютные массы атомов элементов и молекул веществ чрезвычайно малы, и пользоваться такими значениями неудобно. Поэтому введено понятие об относительной массе атомов и молекул.

Атомная единица массы равна $1,66 \cdot 10^{-24}$ г и представляет собой 1/12 часть массы атома углерода-12 ¹²C.

Относительные атомные массы элементов – безразмерные физические величины, их значения указаны в Периодической системе элементов, например:

$$A_{\text{rH}} = 1,007825, A_{\text{rO}} = 15,9994.$$

Если для некоторой молекулы известен ее качественный и количественный состав (т.е. ее химическая формула), то можно вычислить относительную молекулярную массу M_r вещества, например:

$$M_{\text{rH}_2\text{O}} = 2A_{\text{rH}} + A_{\text{rO}} = (2 \cdot 1) + (1 \cdot 16) = 18.$$

Атомы и молекулы – частицы чрезвычайно малые, поэтому порции веществ, которые берутся для химических реакций, характеризуются другими физическими величинами, отвечающими большому числу частиц.

Установлено, что 12 г углерода содержат $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов С. Количество вещества В, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц и обозначаемое $n_{\text{В}}$, составляет 1 моль.

Количество веществ – это физическая величина, прямо пропорциональная числу частиц, составляющих данное вещество и входящих во взятую порцию этого вещества.

Единица количества вещества – моль отвечает такому количеству вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества. Число частиц называется числом Авогадро $N_{\text{А}}$.

Определить количество вещества В во взятой порции – это значит установить, во сколько раз число частиц в данной порции отличается от числа Авогадро. Например, порция воды, содержащая $1,505 \cdot 10^{24}$, отвечает количеству вещества

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,505 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,5 \text{ моль}.$$

Количество вещества 1 моль, то есть порция обязательно содержащая $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц, обладает массой, характерной именно для данного вещества и называется молярной массой данного вещества. Единица молярной массы г/моль.

Следует отметить, что молярная масса данного вещества М всегда численно равна его относительной молекулярной массе M_{r} .

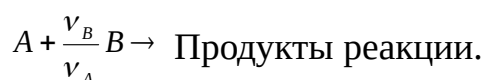
Одним из основных понятий в химии является понятие об эквивалентности реагирующих веществ в химической реакции. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если определяемое вещество А реагирует с раствором В по уравнению



то эквивалентными массами этих веществ будут $\nu_{\text{А}}M(\text{А})$ и $\nu_{\text{В}}M(\text{В})$, где $M(\text{А})$ и $M(\text{В})$ – молярные массы вещества А и В, а $\nu_{\text{А}}$ и $\nu_{\text{В}}$ – стехиометрические коэффициенты или стехиометрические числа компонентов реакции.

Этому же уравнению можно придать вид



Отношение $\frac{\nu_B}{\nu_A}$ обозначают символом $f_{\text{ЭКВ}}(B)$ и называют фактором эквивалентности вещества В, который рассчитывают по формуле 1.

$$f_{\text{ЭКВ}}(B) = \frac{\nu_B}{\nu_A}. \quad (1)$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньше единицы.

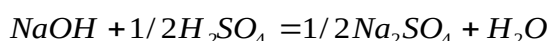
Величину $f_{\text{ЭКВ}}(B) \cdot B$ называют эквивалентом или эквивалентной формой вещества В.

Однако для расчета фактора эквивалентности и эквивалента необходима фиксированная основа, так как одного стехиометрического уравнения реакции для проведения расчета не всегда бывает достаточно. Такой основой в реакциях кислотно-основного взаимодействия является ион водорода, а в окислительно-восстановительных - электрон.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления – восстановления.

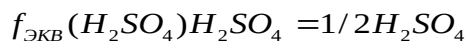
Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления – восстановления – одному электрону.

Например, в реакции

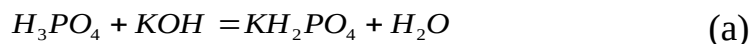


$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2.$$

Эквивалент серной кислоты в этой реакции будет

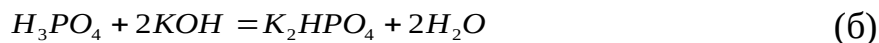


Для реакции



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1; \quad f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4)\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4$$

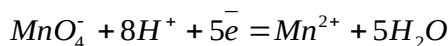
а для реакции



$$f_{\text{ЭКВ}}(H_3PO_4) = 1/2; \quad f_{\text{ЭКВ}}(H_3PO_4)H_3PO_4 = 1/2H_3PO_4$$

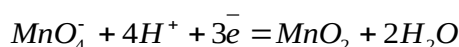
В реакции (а) эквивалентом фосфорной кислоты является H_3PO_4 , а в реакции (б) – условная частица $1/2 H_3PO_4$.

В полуреакции



$$f_{\text{ЭКВ}}(KMnO_4) = 1,5; \quad f_{\text{ЭКВ}}(KMnO_4)KMnO_4 = 1/5KMnO_4$$

то есть эквивалентом является условная частица $1/5 KMnO_4$. Но в полуреакции



$$f_{\text{ЭКВ}}(KMnO_4) = 1/3; \quad f_{\text{ЭКВ}}(KMnO_4)KMnO_4 = 1/3KMnO_4$$

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участия.

Важное понятие в химии имеет понятие о молярной массе эквивалента.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X (формула 2)

$$M(f_{\text{ЭКВ}}X \cdot M(X)) = f_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot M(X). \quad (2)$$

Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называют молярной концентрацией эквивалента (формула 3)

$$c(f_{\text{ЭКВ}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{ЭКВ}}(X)) \cdot M(X)}{V}. \quad (3)$$

Например, $c(1/2 H_2SO_4) = 0,1$ моль экв/л.

Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества X в 1 л, называют одномолярным раствором эквивалента этого вещества. Наряду с обозначением размерности концентрации моль экв/л допускается сокращение «н.» (нормальность). Например, 1 н. H_2SO_4 , то есть 1 моль/л $1/2$ молекулы H_2SO_4 . При указании молярной концентрации эквивалента следует приводить конкретную реакцию, в которой данный раствор применяется, или фактор эквивалентности. Например, можно записать: $c(1/2 H_2SO_4)$ в кислотно-основной реакции 1 М H_2SO_4 ; $f_{\text{ЭКВ}}(H_2SO_4) = 1/2$.

Наряду с молярной концентрацией эквивалента используют и другие способы выражения концентрации (подробнее см. раздел 7).

1.2 Газовые законы

При определенных условиях большинство веществ способно существовать в любом из трех физических состояний: твердом, жидком и газообразном.

Характерные свойства газов обусловлены тем, что отдельные молекулы газа находятся сравнительно далеко друг от друга. Поэтому каждая молекула стремится вести себя так, как будто другие молекулы отсутствуют. Сравнительно высокая степень изоляции молекул является причиной сходства свойств различных газов, несмотря на то что они состоят из разных молекул.

Для того чтобы описать состояние газа, необходимо определить значения таких величин, как температура, объем, количество газа и его давление.

Температура. В научных исследованиях используются две шкалы измерения температур:

- абсолютная шкала температур Кельвина, единица измерения кельвин (К), температур точка 0 К называется абсолютным нулем.
- температурная шкала Цельсия не является абсолютной шкалой, так как в ней допустимы отрицательные значения температур.

В международной системе единиц СИ единицей температуры является кельвин. Перевод температуры из шкалы Цельсия в абсолютную шкалу требует добавления к первой численной величины 273,15. Однако разность температур одинакова в обеих шкалах и не требует численного пересчета. Например, повышение температуры на 10°C означает тоже самое, что ее повышение на 10 К.

Давление. В качестве единицы измерения давления часто используется атмосфера (атм.). Давление выражают также в миллиметрах ртутного столба (мм рт.ст., или мм Hg).

В системе СИ единицей давления является паскаль, который определяется как давление, создаваемой силой в один ньютон, действующей перпендикулярно к поверхности площадью в 1 м^2 ($1\text{ Па} = 1\text{ Н/м}^2$). $1\text{ атм} = 101325\text{ Па}$.

Объем. В системе единиц объема является кубический метр (м^3), а производными единицами - см^3 и дм^3 . $1\text{ м}^3 = 1 \cdot 10^3\text{ дм}^3$, $1\text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^3\text{ см}^3$. Помимо этого используется такая единица как литр ($1\text{ дм}^3 = 1\text{ л}$).

Известно, что реальные газы ведут себя в определенных границах температур и давлений, подобно идеальному газу. В частности, они подчиняются закону Авогадро.

При одинаковых условиях в равных объемах любых газов содержится равное число частиц. Чрезвычайное значение имеет как сам закон, так и следствия из него.

Первым следствием из закона Авогадро является утверждение: при одинаковых условиях равные количества различных газов занимают равные объемы.

В частности, при нормальных условиях (н.у.) – при температуре $T = 273$ К (0°C) и давлении $P = 101,325$ кПа (1 атм или 760 мм рт.ст.) – любой газ, количество которого равно 1 моль, занимает объем 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа при нормальных условиях.

Вторым следствием оказывается, что два различных газа одинаковых объемов при одинаковых условиях, хотя и содержат одинаковое число молекул, имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше массы другого, во сколько раз относительная молекулярная масса первого больше, чем относительная молекулярная масса второго, т.е. плотности газов относятся как их относительные молекулярные массы (формула 4).

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}} = D_i, \quad (4)$$

где ρ - плотность газа (г/л или г/мл), M_r - относительная молекулярная масса, D_i - относительная плотность одного газа к другому, i - индекс, указывающий формулу газа, по отношению к которому проведено определение.

Уравнение, связывающее между собой все параметры состояния газа (формула 5), называется уравнением Менделеева-Клайперона или уравнением состояния идеального газа.

$$PV = nRT, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К.

Большинство газов при давлении порядка 1 атм и температурах от 300 К и выше удовлетворительно описываются уравнением состояния идеального газа. Этим уравнением можно пользоваться для вычисления изменений любого из параметров состояния при изменении одного или нескольких параметров. Например, при постоянном количестве газа и при постоянной температуре давление газов обратно пропорционально его объему (закон Бойля – Мариотта). При постоянном количестве газа и при постоянном давлении объем газа пропорционален его температуре (закон Гей-Люссака). Для газовых смесей полное давление представляет собой сумму парциальных давлений, которые создавал бы каждый газ в отсутствие остальных компонентов смеси при тех же условиях (закон парциальных давлений Дальтона). Во всех применениях уравнения состояния идеального газа следует обязательно переводить температуру в градусы абсолютной шкалы Кельвина.

Пользуясь уравнением состояния идеального газа, можно решать задачи, в которых газы являются реагентами или продуктами химических реакций. По плотности газа d при известных давлении и температуре можно вычислять молекулярную массу газа $M_{\text{газа}}$, пользуясь соотношением 6

$$M_{\text{газ}} = \frac{dRT}{P}. \quad (6)$$

При вычислении количества газа, собранного над поверхностью воды, следует вносить поправку на парциальное давление паров воды в сосуде.

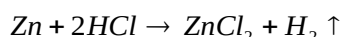
Полное давление внутри сосуда представляет собой сумму давления собранного газа и давления паров воды, находящихся в равновесии с жидкой водой (формула 7)

$$P_{\text{полн}} = P_{\text{газ}} + P_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (7)$$

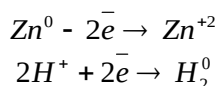
Лабораторная работа 1. Определение молярной массы эквивалента цинка

Цель работы. Освоить метод определения молярной массы эквивалента металлов по вытеснению водорода из растворов кислот.

Химический процесс. Для определения молярной массы эквивалента цинка используют окислительно-восстановительную реакцию взаимодействия металлического цинка с разбавленной соляной кислотой.



В ходе данной химической реакции цинк окисляется, а водород восстанавливается:



Исходя из данной окислительной полуреакции, фактор эквивалентности цинка равен $\frac{1}{2}$, следовательно, молярная масса эквивалента цинка равна $\frac{1}{2}$ его молярной массы.

Экспериментальная часть. Для определения молярной массы эквивалента цинка пользуются прибором, изображенным на рисунке 1.

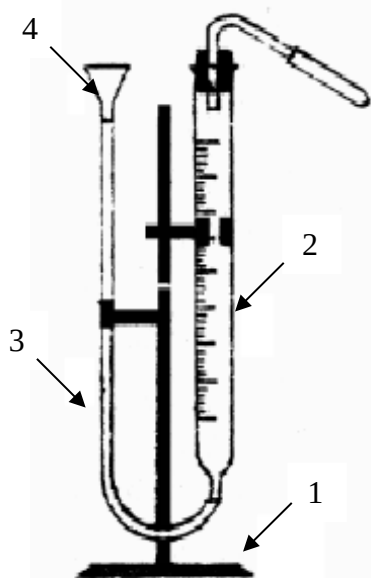


Рисунок 1

Прибор состоит из градуированной бюретки (2), соединенной резиновым шлангом (3) с воронкой (4), зафиксированным на штативе (1) и пробирки. Бюретка и пробирка плотно закрываются пробками. Бюретка, резиновая трубка и воронка должны быть заполнены водой.

Перед началом опыта прибор проверяется на герметичность. Для этого кольцо штатива с воронкой опустите вниз и укрепите в неподвижном состоянии. Если прибор герметичен,

то в начале при опускании воронки уровень воды в бюретке немного понизится, а затем останется постоянным. Если же уровень воды непрерывно будет понижаться, значит прибор не герметичен. Надо добиться герметичности.

Установите одинаковый уровень воды в бюретке и воронке, чтобы давление внутри прибора было равно атмосферному.

Снимите пробирку и налейте в нее (не смачивая стенки верхней части пробирки) 5 см³ разбавленной соляной кислоты (HCl).

Держа пробирку в наклонном положении, положите навеску цинка на сухую стенку пробирки (металл не должен соприкасаться с кислотой) и осторожно, не меняя положения пробирки, соедините ее с прибором. Проверьте, не нарушилась ли герметичность прибора. Отметьте и запишите уровень воды в бюретке, производя отсчет по нижнему мениску жидкости. Легким постукиванием пальца по стенке пробирки стряхните цинк в кислоту. Под давлением водорода, образующегося при взаимодействии металла с кислотой, вода из бюретки вытесняется. Реакция протекает с выделением тепла.

После окончания реакции дайте пробирке остыть до комнатной температуры, приведите воду в бюретке и воронке к одинаковому уровню и запишите уровень воды в бюретке. Одновременно запишите температуру окружающего воздуха по термометру и атмосферное давление по барометру. Результаты опыта внесите в таблицу 1.

Таблица 1

Навеска цинка, г	Условия опыта		Положение уровня воды в бюретке, см ³		Объем выделившегося водорода, см ³
	температура, °C	давление, Па (мм рт. ст.)	до опыта	после опыта	
m _{Zn}	t	P _{полн.}	V ₁	V ₂	V _{H₂} = V ₂ - V ₁

Обработка результатов опыта

1 Приведите найденный объем водорода к нормальным условиям по формуле 8

$$V_0 = \frac{V_{H_2} \cdot (P_{полн.} - P_{H_2O}) \cdot T_0}{P_0 \cdot T}, \quad (8)$$

где P_{H_2O} - давление водяных при данной температуре, Па (мм рт. ст.), $P_{полн.}$ - атмосферное давление; P_0, V_0, T_0 - значение температуры, давления и объема при стандартных условиях; T - температура К, $T = 273 + t$.

2 Вычислите массу вытесненного водорода, учитывая что мольный объем водорода при нормальных условиях равен 22,4 л и весит 2 г. Все данные переведите в одну систему измерений и составьте пропорцию.

$$\begin{array}{rcl} 22,4 \text{ л} & - & 2 \text{ г} \\ V_0 & - & X \text{ г}, \end{array}$$

где X г - масса водорода, г.

3 Вычислите молярную массу эквивалента цинка по формуле 9

$$m_{Zn}^{\text{э}} = \frac{(m_{Zn} \cdot m_{H_2}^{\text{э}})}{m_{H_2}}, \quad (9)$$

где $m_{H_2}^{\text{э}}$ - эквивалентная масса водорода, равная 1г/моль; m_{H_2} – масса выделившегося водорода, г; m_{Zn} - масса цинка, г.

4 Вычислите теоретическую эквивалентную массу цинка, зная его атомную массу и валентность.

5 Найдите ошибку опыта в % по формуле 10

$$|\% \text{ош}| = \frac{m_{\text{теор}}^{\text{э}} - m_{\text{прак}}^{\text{э}}}{m_{\text{теор}}^{\text{э}}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

Полученный ответ покажите преподавателю. При получении относительной ошибки больше 10% эксперимент повторите и полученные вновь данные внесите в таблицу.

2 Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

В марте 1869 года Д.И. Менделеев открыл периодический закон и сформулировал его следующим образом: "Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов".

Графическим выражением периодического закона является составленная Д.И. Менделеевым периодическая система химических элементов.

В дальнейшем, при изучении строения атомов было показано, что количественной характеристикой, определяющей положение элемента в периодической системе, является не масса, а заряд ядра атома элемента. И

также было доказано, что заряд ядра атома элемента совпадает с порядковым номером его в периодической системе.

Периодический закон получил новую формулировку: “Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов”.

Таким образом, был определён физический смысл порядкового номера элементов. Дальнейшее развитие теории строения атомов позволило объяснить причину периодического изменения химических свойств элемента. Оказалось, что основным ключом к разгадке природы периодичности свойств элементов является строение электронной оболочки атомов.

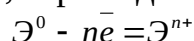
Рассмотрим основные положения периодической системы. Периодическая система состоит из 7 периодов и 18 групп (Приложение С).

Период – это серия элементов, атомы которых характеризуются одинаковым числом энергетических уровней, но различным, постепенно возрастающим, числом валентных электронов.

Номер периода показывает число энергетических уровней (за исключением палладия). В каждом периоде, при увеличении порядкового номера элементов уменьшаются металлические свойства элементов и увеличиваются неметаллические свойства.

Группа – это совокупность элементов, атомы которых характеризуются одинаковым числом валентных электронов, но различаются между собой числом энергетических уровней. В каждой группе (s- и p-элементов) при увеличении порядкового номера элемента уменьшаются неметаллические свойства элементов и увеличиваются металлические свойства.

В химических реакциях атомы элементов могут превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы. В положительно заряженный ион превращается атом, теряя один или несколько электронов.



где n – число электронов; Э – атом элемента; Э^{n+} – положительно заряженный ион.

Количество энергии, которое затрачивается для отрыва одного электрона от атома, называется потенциалом (энергией) ионизации. Потенциал ионизации выражается в эВ или кДж/моль ($1 \text{ эВ} = 96.5 \text{ кДж/моль}$). Металлические свойства элементов в группах s- и p-элементов нарастают с увеличением порядкового номера элемента (т.е. сверху вниз). В этом же направлении падает потенциал ионизации элементов. Чем меньше потенциал ионизации, тем ярче выражаются металлические свойства элемента.

Атом, присоединивший один или несколько электронов, превращается в отрицательно заряженный ион. Количество энергии, которое выделяется при превращении атома в отрицательно заряженный ион, называется сродством к электрону. Сродство к электрону измеряют в эВ или кДж/моль. Чем больше сродство к электрону, тем сильнее выражено его свойство как неметалла.

Полусумма сродства к электрону и потенциала ионизации называется электроотрицательностью (по Малликену). Чем больше электроотрицательность элемента, тем больше вероятность превращения его атомов в отрицательный ион. Элемент, обладающий меньшей электроотрицательностью, проявляет более металлические свойства, чем элемент с большей электроотрицательностью.

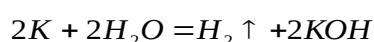
По мере увеличения значений относительной электроотрицательности от 0,07 до 3,9 наблюдаются ослабление металлических свойств и нарастание неметаллических свойств элементов.

В 1 и 2 группе периодической системы расположены s – элементы, относящиеся в свободном состоянии к типичным металлам.

Металлы 1 группы – литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, – щелочные металлы, принадлежат к числу наиболее активных в химическом отношении элементов.

Большие радиусы атомов этих элементов, низкие ионизационные потенциалы свидетельствуют о слабой связи с ядром единственного s–электрона внешнего уровня атома элемента. Этим обусловлена резко выраженная восстановительная активность всех щелочных металлов. Степень окисления их во всех соединениях +1.

Все щелочные металлы энергично соединяются с кислородом, галогенами, серой, вытесняют водород из воды.



Металлы 2 группы – бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий. Их называют щелочноземельными металлами.

На внешнем уровне атомов этих элементов имеется по два s–электрона, которые обуславливают валентность этих элементов, равную двум. Степень окисления этих металлов во всех соединениях +2. Для образования химической связи щелочноземельным металлам необходимо распарить два s–электрона и перевести 1 s–электрон на p–подуровень, для чего требуется энергия, поэтому металлы 2 группы главной подгруппы менее активны, чем щелочные металлы; радиусы их атомов несколько меньше, а ионизационные потенциалы выше.

В 13-17 группах периодической системы элементов расположены p–элементы, среди которых в свободном состоянии есть металлы и неметаллы.

Во 2 и 3 периодах с увеличением порядкового номера (т.е. слева направо) в атомах заполняется p – подуровень от p^1 до p^5 . Валентными являются не только p–электроны, но и s–электроны внешнего уровня. Исключение составляют кислород и фтор, максимальная степень окисления которых минус 2 и минус 1 соответственно.

С увеличением числа электронов на внешнем уровне атомов уменьшается восстановительная способность атомов и усиливается их окислительная активность (увеличиваются ионизационный потенциал, сродство к электрону, электроотрицательность).

В 13-17 группах с увеличением порядкового номера (т.е. сверху вниз) у р-элементов заметно усиливаются восстановительные свойства. Оксиды и гидроксиды неметаллов проявляют кислотные свойства. Свойства оксидов и гидроксидов металлов связаны с валентным состоянием металла: с ростом валентности усиливаются кислотные свойства.

Окислительно-восстановительные свойства соединений рассматриваемых элементов также связаны с валентным состоянием элемента: чем выше положительная степень окисления, тем больше окислительная активность соединения.

Например, соединение серы (+4) – H_2SO_3 – хороший восстановитель, соединение серы (+6) - серная кислота H_2SO_4 (конц.) – сильный окислитель.

Лабораторная работа 3. Периодическая система химических элементов

Цель работы. Изучить и установить изменение свойств элементов, их оксидов и гидроксидов в периоде и группе.

Экспериментальная часть.

Опыт 1. Изменение химического характера оксидов и гидроксидов третьего периода.

Взаимодействие металлического натрия с воздухом и водой. Выньте пинцетом из банки с керосином кусочек металлического натрия, положите его на фильтровальную бумагу и сделайте надрез. Обратите внимание на потускнение блестящей металлической поверхности свежего надреза. Отрежьте кусочек металла величиной со спичечную головку и бросьте его в химический стакан с водой. Будет наблюдаться энергичная реакция. К полученному раствору в химическом стакане прибавьте 1-2 капли фенолфталеина. Объясните изменение окраски. Напишите уравнение реакции.

Взаимодействие оксида магния с водой. Поместите в пробирку с водой немного сухого оксида магния. Добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Нагрейте пробирку на спиртовке. Объясните изменение окраски, напишите уравнения реакции.

Горение серы. В колбу на 1/3 объема налить дистиллированной воды и добавить 2-3 капли метилоранжа, затем поместить в металлическую ложку кусочек серы величиной с горошину и нагреть в пламени горелки, как только сера загорится синим пламенем, внести ложечку в колбу с водой (не касаясь воды). Отверстие в колбе закрыть ватным тампоном. Когда сера сгорит, ложку вынуть и воду в колбочке взболтать. Наблюдать за изменением окраски в колбе. Написать уравнение реакции.

В третьем периоде найти амфотерный элемент и в пробирке получить его гидроксид, используя раствор соли этого элемента и гидроксид натрия.

Содержимое пробирки разделить на две другие пробирки. В первую влить раствор соляной кислоты, во вторую – раствор гидроксида натрия до полного растворения осадков. Объясните происходящие явления реакции, напишите уравнения реакции. Заполните таблицу 2.

Опыт 2. Изменение химического характера оксидов и гидроксидов элементов 15 группы.

2.1 Свойства гидроксида сурьмы. В пробирку налейте 2-3 см³ раствора хлорида сурьмы (III) и к нему по каплям добавьте раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка (избегать избытка щелочи). Осадок распределите в две пробирки. В одну налейте 2%-ный раствор гидроксида натрия, а в другую 2%-ный раствор соляной кислоты. В обоих случаях добейтесь полного растворения осадков. Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций.

2.2 Свойства гидроксида висмута. В пробирку налейте 2-3 см³ раствора хлорида висмута (III) и к нему по каплям добавьте раствор гидроксида натрия до выпадения белого осадка (избегать избытка щелочи). Осадок распределите в две пробирки. В одну налейте 2%-ный раствор гидроксида натрия, а в другую раствор соляной кислоты. В каком случае осадок не растворяется. Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций. Заполните таблицу 3.

Таблица 2

Элемент	Na	Mg	Al	P	S	Cl
Формула высшего оксида						
Формула гидроксида						
Химический характер оксидов и гидроксидов						
Вывод об изменении свойств элементов и их соединений в периоде						

Таблица 3

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Формула высшего оксида					
Формула гидроксида					
Химический характер оксидов и гидроксидов					
Вывод об изменении свойств элементов и их соединений в периоде					

Контрольные вопросы

1 Сформулируйте периодический закон Д.И. Менделеева.

Что такое потенциал ионизации?

Как связан потенциал ионизации со способностью атома к потере электрона?

Как меняется потенциал ионизации в периоде, группе?

Что такое сродство к электрону?

Как он связан со способностью атома к приобретению электрона?

Как меняется сродство к электрону в периоде, в группе?

Что такое электроотрицательность?

Как электроотрицательность атома связана с окислительно-восстановительными свойствами?

Как меняется электроотрицательность в периоде, группе?

3 Термохимия

подавляющее большинство химических и физических превращений веществ сопровождается поглощением или выделением энергии, чаще всего в виде теплоты. Количество теплоты, выделяемое или поглощаемое в ходе реакции, называется тепловым эффектом реакции.

Тепловые эффекты химических реакций изучает термохимия, являющаяся разделом термодинамики – науки о взаимных превращениях различных видов энергии. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направления течения этих самопроизвольных процессов в данных условиях.

Химические реакции, при которых теплота выделяется, называются экзотермическими, при которых поглощается – эндотермическими.

Выделение теплоты при взаимодействии различных веществ заставляет признать, что эти вещества еще до реакции в скрытой форме обладали определенной энергией. Такая форма энергии, скрытая в веществах и освобождающаяся при химических, а также при некоторых физических процессах, называется внутренней энергией вещества или системы и обозначается через U . Системой называют в химии вещество или

совокупность веществ, которые ограничены от внешней среды поверхностью раздела.

Предположим, что некоторая система поглощает теплоту и переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2. В соответствии с законом сохранения энергии, теплота Q , поглощенная системой, расходуется на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы $Q = \Delta U + A$.

В химических процессах, протекающих при постоянном давлении, есть работа расширения или уменьшения объема системы (или работа против внешнего давления), равная произведению давления P на изменение объема системы $A = P \cdot \Delta V$.

Большинство химических реакций протекают либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Процессы, протекающие при постоянном объеме, называются изохорными. Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются изобарными. Рассмотрим тепловые эффекты этих процессов.

Изохорный процесс. Объем системы не изменяется, $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$. Работа расширения против внешнего давления не производится. Следовательно тепловой эффект равен изменению внутренней энергии системы: $Q_v = \Delta U$.

Изобарный процесс. Давление в системе не меняется $P = \text{const}$. Тогда $Q_p = \Delta H$.

Величина H называется энтальпией. Энтальпия – свойство вещества или системы, характеризующее энергетическое состояние вещества или системы, включая энергию, затрачиваемую на преодоление внешнего давления, то есть на работу расширения. Следовательно, в случае химической реакции, протекающей при постоянном давлении, тепловой эффект равен изменению энтальпии.

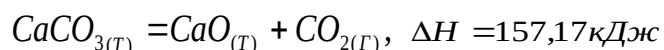
При экзотермических реакциях теплота выделяется, то есть уменьшается энтальпия или внутренняя энергия системы, и значения ΔH и ΔU имеют положительные значения.

Поскольку подавляющее большинство химических реакций проводится при постоянном давлении, в дальнейшем мы будем уделять основное внимание изобарным процессам, в которых тепловой эффект равен изменению энтальпии и выражается через ΔH .

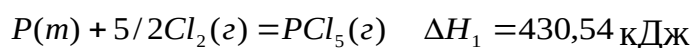
Значение теплового эффекта выражается в калориях или джоулях. В качестве основной единицы для измерения теплоты в системе СИ принята единица работы – джоуль (Дж). Калория сохраняется как внесистемная единица. $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$, $1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал}$.

Термохимические уравнения. При изучении тепловых явлений в химических реакциях принято пользоваться термохимическими уравнениями, в которых указываются тепловые изменения системы. Термохимические уравнения записываются как обычные уравнения химических реакций, но с указанием величины и знака теплового эффекта

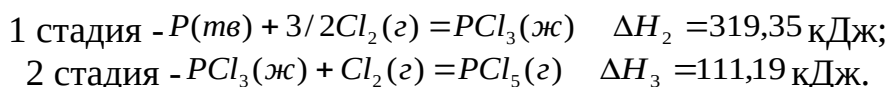
реакции. При этом в формуле у каждого вещества индексом обозначается его физическое состояние



Термохимические расчеты. Основным принцип, на котором основывают все термохимические расчеты, установлен в 1840 г. Этот принцип, известный под названием закона Гесса, является частным случаем закона сохранения энергии и формулируется следующим образом: «Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния исходных веществ и конечных продуктов». Необходимо отметить, что это справедливо только для изохорно-изотермических и изобарно-изотермических процессов. Из этого следует, что если химический процесс протекает в несколько стадий, то общий эффект (изменение энтальпии) процесса равен сумме тепловых эффектов промежуточных стадий. Например, непосредственно из фосфора и хлора можно получить пятихлористый фосфор:



Это же вещество можно получать в две последовательные стадии:



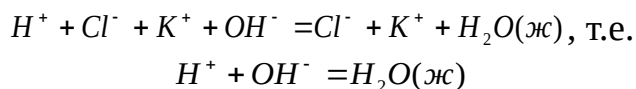
Согласно закону Гесса сумма тепловых эффектов реакции 1 и 2 стадий должна быть равна тепловому эффекту реакции, протекающей в одну стадию, что действительно имеет место $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$, или $430,54 = 319,35 + 111,19$. Из закона Гесса вытекает ряд практически важных следствий. Одно из них следующее: «Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов реакции» (формула 15)

$$\Delta H = \sum \nu_{\text{np}} \Delta H_f^{\text{np}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta H_f^{\text{исх}}, \quad (15)$$

где ΔH - тепловой эффект реакции; $\sum \nu_{\text{np}} \Delta H_f^{\text{np}}$ - сумма теплот образования продуктов реакции; $\sum \nu_{\text{исх}} \Delta H_f^{\text{исх}}$ - сумма теплот образования исходных веществ; $\nu_{\text{np}}, \nu_{\text{исх}}$ - стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.

При взаимодействии моль-эквивалента сильной кислоты с сильным основанием в разбавленных водных растворах выделяется почти одинаковое количество теплоты $H = -55,9 \text{ кДж/моль}$ при 298 К. Постоянство теплот нейтрализации связано с тем, что при взаимодействии сильных кислот и

оснований, полностью диссоциированных в водных растворах, из ионов H^+ кислоты и OH^- основания образуются молекулы воды:



Нейтрализация слабых кислот сильными основаниями или сильных кислот слабыми основаниями сопровождается одновременной диссоциацией слабого электролита. При этом выделяется или поглощается теплота диссоциации $\Delta H_{дисс}$, которая зависит от теплоты, поглощаемой при распаде молекулы на ионы, и теплоты гидратации ионов молекулами растворителя. Теплота диссоциации может быть как положительной, так и отрицательной. Таким образом, теплота нейтрализации слабых кислот и оснований складывается из двух величин: теплоты образования воды из ионов и теплоты диссоциации слабого электролита.

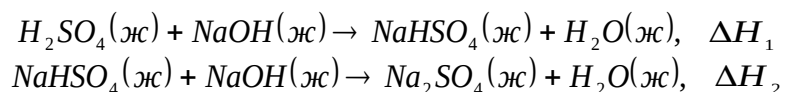
Энтальпией образования данного соединения называют тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоту образования относят к стандартному состоянию, то есть 298 К и 1 атм и обозначают ΔH_0^{298} .

Термохимические исследования применяются как для практических целей, например, для составления тепловых балансов технологических процессов, так и для решения ряда теоретических вопросов, например, дают возможность установить связь между строением вещества и его энергетическими характеристиками.

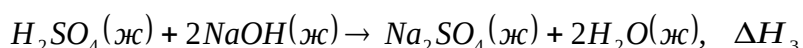
Лабораторная работа 3. Тепловой эффект реакции нейтрализации

Цель работы. Освоить методику калориметрических измерений; определить тепловой эффект реакции нейтрализации серной кислоты щелочью; овладеть термохимическими расчетами.

Химический процесс. Серную кислоту можно нейтрализовать двумя способами. Первый способ – это последовательная нейтрализация в две стадии.



Второй способ – полная нейтрализация серной кислоты в одну стадию.

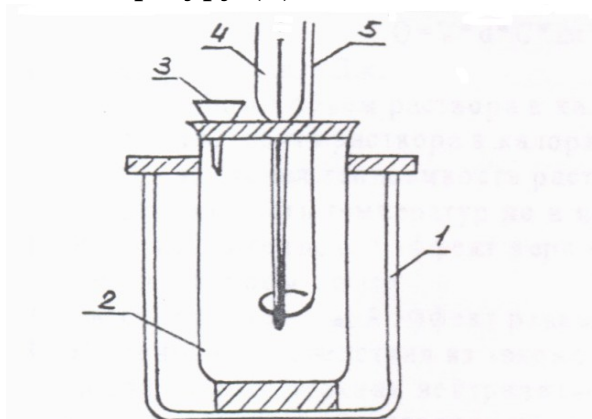


При этом необходимо учитывать, что серная кислота является слабой кислотой по второй ступени диссоциации с $K_{\text{дис}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Экспериментальная часть. Определение теплового эффекта реакции производят в приборах, называемых калориметрами. Простейший из них изображен на рисунке 3.

Опыт 1. Нейтрализация серной кислоты в две стадии.

В калориметрический стакан налейте 50 см^3 1М раствора серной кислоты. Измерьте температуру (t_1). В два цилиндра отмерьте по 25 см^3 2М раствора гидроксида натрия. В раствор кислоты быстро и без потерь вылейте из первого цилиндра щелочь. Перемешайте путем встряхивания полученный раствор соли NaHSO_4 и быстро измерьте максимальную температуру (t_2). К полученному раствору соли NaHSO_4 быстро прилейте раствор NaOH из второго цилиндра и после перемешивания измерьте максимальную температуру (t_3)



- 1-внешний сосуд;
- 2-внутренний сосуд;
- 3-воронка;
- 4-термометр;
- 5-мешалка

Рисунок 3 – Калориметрическая установка

раствора средней соли Na_2SO_4 . Результаты опыта запишите в таблицу 4.

Опыт 2. Нейтрализация серной кислоты в одну стадию.

В калориметрический стакан налейте 50 см^3 1М раствора серной кислоты. Измерьте температуру (t_1). В цилиндр отмерьте 50 см^3 2М раствора щелочи NaOH . В раствор кислоты быстро и без потерь вылейте из цилиндра щелочь. Перемешайте путем встряхивания полученный раствор средней соли Na_2SO_4 . Измерьте максимальную температуру (t_2). Результаты опыта запишите в таблицу 4.

Обработка результатов опыта

Теплота, выделяющаяся в результате реакции нейтрализации, вычисляется по формуле 16

$$Q_p = V \cdot \rho \cdot C_p \cdot \Delta t \cdot 20 \cdot 10^{-3}, \quad (16)$$

где Q_p - теплота, кДж; V - общий объем раствора в калориметре, см³; ρ - плотность раствора в калориметре, г/см³; C_p – эффективная удельная теплоемкость раствора, Дж/г·К; Δt - разность температур до и после реакции, К; 20 – коэффициент, приводящий количество кислоты к 1 моль; 10^{-3} – переводной коэффициент Дж в кДж.

Введение эффективной удельной теплоемкости раствора связано с тем, что тепловой эффект реакции нейтрализации расходуется не только на нагревание самого раствора, но и на нагревании стенок внутренней части калориметра (стеклянного стакана), причем масса этой части системы строго говоря неизвестна, на нагревание термометра, на испарение воды при росте температуры раствора и т.д. Из-за относительно малых объемов кислоты и основания влияние этих факторов значительно, и для учета этого влияния вводят так называемую «постоянную калориметра», которая в нашей случае заменена эффективной теплоемкостью растворов.

1 Рассчитать тепловой эффект первой и второй стадии реакции нейтрализации в первом опыте.

2 Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации во втором опыте.

3 На основании следствия из закона Гесса рассчитать теоретический тепловой эффект реакции нейтрализации серной кислоты щелочью, если известны теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ таблица 5.

4 Сравнить тепловой эффект реакции нейтрализации во втором опыте с теоретическим тепловым эффектом.

5 Сравнить суммарный тепловой эффект реакции нейтрализации в первом опыте с тепловым эффектом во втором опыте и сделать вывод о выполнении закона Гесса.

Таблица 4

Стадия опыт I (1,2) опыт II (3)	Общий объем, см ³	Раствор соли		Температура, К		
		Плотность, г/см ³	Уд. теп., Дж/г·К	t _{нач}	t _{кон}	Δ t
1	75					
2	100					
3	100					

Таблица 5

Вещество $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	
Na ₂ SO ₄	
H ₂ SO ₄	
NaOH	
H ₂ O	

Контрольные вопросы

- 1 Что называется тепловым эффектом химической реакции?
- 2 Назовите какие реакции называются экзотермическими, эндотермическими? Изобарными, изохорными?
Чему равен тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, при постоянном объеме?
- 4 Сформулируйте закон Гесса и вытекающее из него следствие.
- 5 Вычислите тепловой эффект химической реакции получения этилового спирта при взаимодействии этилена и паров воды и напишите термохимическое уравнение, если известно, что $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -235,31$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_4) = 52,28$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -241,83$ кДж/моль;

4 Химическая кинетика

4.1 Скорость химической реакции. Учение о скорости химических реакций называется химической кинетикой. Под скоростью реакции понимают изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Средняя скорость реакции вычисляется по формуле 1.

$$v_{CP} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1)$$

где C_1 – начальная концентрация вещества в момент времени t_1 ; C_2 – концентрация вещества в момент времени t_2 .

На скорость реакции влияет природа вещества, их концентрация, температура, присутствие катализатора и примесей.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражена в законе действия масс.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, при данной температуре (формула 2)



$$v = K[A]^m \cdot [B]^n, \quad (2)$$

где А и В – концентрации веществ; m и n – их стехиометрические коэффициенты; К – константа скорости.

Скоростью гомогенной реакции называют количество вещества, вступающего в реакцию или получающегося при реакции, за единицу времени в единице объёма (формула 3)

$$v_{\text{ГОМОГЕН}} = \frac{\Delta C}{V \cdot \Delta t}, \quad (3)$$

где V – объём.

Скоростью гетерогенной реакции называют количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единицу площади S поверхности фазы (формула 4)

$$v_{\text{ГЕТЕРОГЕН}} = \frac{\Delta C}{S \cdot \Delta t}. \quad (4)$$

Примеры: горение топлива, коррозия металлов.

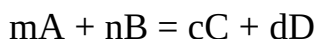
Зависимость скорости реакции от температуры выражается приближенным правилом Вант – Гоффа (формула 5).

При повышении температуры реагирующей смеси на каждые 10°C скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза (применимо в области низких температур)

$$v_K = v_H \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5)$$

где v_H - начальная скорость; γ - температурный коэффициент реакции – число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C.

4.2 Химическое равновесие. Под химическим равновесием понимают такое состояние химического процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой. Константа равновесия определяется по формуле 6.



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^m \cdot [B]^n}. \quad (6)$$

Переход системы из одного состояния равновесия в другое называется смещением химического равновесия. Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле-Шателье, формулировка которого такова:

Если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия (концентрацию, температуру, давление), то в системе протекает процесс ослабляющий произведённое изменение, то есть равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведённому изменению.

Равновесие смещается вследствие изменения температуры, давления, концентрации.

1 При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической, а при понижении – в направлении экзотермической реакции.

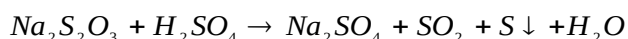
2 При увеличении концентрации веществ, участвующих в равновесии, равновесие смещается в сторону расхода этих веществ, при уменьшении – в сторону образования этих веществ.

3 При увеличении давления в системе усиливаются реакции, в ходе которых уменьшается число молекул газов, что приводит к увеличению давления.

Лабораторная работа 4. Скорость химических реакций. Химическое равновесие

Цель работы. Установить влияние температуры, концентрации реагирующих веществ на скорость реакции и сдвиг химического равновесия.

Химический процесс. Реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой выражается общим уравнением.



Экспериментальная часть.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорости реакции.

Для проведения опыта налейте в четыре пронумерованные пробирки 2% раствор тиосульфата натрия: в первую - 2 мл, во вторую - 3 мл, в третью - 4 мл, в четвертую - 6 мл. После этого в первую пробирку долейте 4 мл воды, во вторую - 3 мл воды, в третью - 2 мл воды. Затем в каждую из пробирок поочередно приливайте по 6 мл раствора серной кислоты, отмечая на часах момент приливания кислоты и момент помутнения раствора. Результаты запишите в таблицу 1.

По полученным данным на миллиметровой бумаге постройте график, откладывая на оси ординат величину, характеризующую скорость реакции, на оси абсцисс - концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в процентах.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

В три пробирки налейте по 4 мл 2% раствора тиосульфата натрия, а в три другие пробирки по 4 мл 2% раствора серной кислоты. Поместите 2 пробирки (одну с кислотой, одну с тиосульфатом натрия) в стакан с водой, снабженный термометром. Через 3-5 мин отметьте в температуру. Затем достаньте пробирку с кислотой и, не вытаскивая вторую пробирку, аккуратно вылейте кислоту в пробирку с тиосульфатом натрия. Отметьте на часах момент приливания кислоты и момент помутнения раствора. Помойте пробирки.

После этого нагревайте воду до тех пор, пока температура не будет выше первоначальной на 10°C. Поместите в стакан с водой снова 2 пробирки (одну с кислотой, одну с тиосульфатом натрия) выдержите пробирки при этой температуре 3-5 минут и вновь влейте раствор серной кислоты в пробирку с тиосульфатом натрия. Отметьте на часах момент приливания кислоты и момент помутнения.

Вновь нагрейте стакан с водой до температуры выше первоначальной на 20° С и вновь проделайте опыт с оставшимися двумя пробирками. Результаты опыта запишите в таблицу 2.

По данным таблицы 1 постройте график, откладывая на оси абсцисс температуру, а на оси ординат величину, характеризующую скорость реакции $1/t$.

Таблица 1

Номер пробы	Объем, мл			Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, %	Время, прошедшее от приливания до помутнения	Скорость реакции усл. ед., $1/t$
	Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Вода	Кислота			
1	2	4	6	0.67		
2	3	3	6	1		
3	4	2	6	1.33		
4	6	0	6	2		

Таблица 2

Номер пробы	Температура, °С	Время от приливания до помутнения, с	Скорость реакции усл. ед., $1/t$
1			
2			
3			

Опыт 3. Смещение химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ. В пробирку налейте несколько капель раствора хлорида железа (III), несколько капель раствора роданида калия (KCNS) и разбавьте водой до светло-желтого цвета. Полученную смесь разлейте равными частями в четыре пробирки. В одну пробирку добавьте раствор FeCl_3 , во вторую - сухого KCl, в третью пробирку добавьте раствор KCNS. Четвертая пробирка используется в качестве эталона.

Сравните цвет растворов в этих пробирках с цветом раствора в пробирке № 4. Данные опыта занесите в таблицу 3.

Напишите уравнение реакции между FeCl_3 и KCNS .

Напишите константу химического равновесия для реакции.

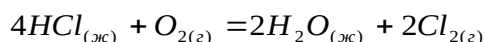
Дайте объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь выражением константы химического равновесия и принципом Ле-Шателье.

Таблица 3

Номер пробы	Добавлено	Наблюдаемые изменения	Вывод: равновесие сместилось в сторону образования ...
1			
2			
3			
4	эталон		

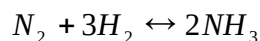
Контрольные вопросы

- 1 Сформулируйте закон действия масс.
- 2 Что называется скоростью химических реакций?
- 3 Что называется химическим равновесием системы?
- 4 Сформулируйте закон Вант-Гоффа.
- 5 Напишите выражение для скорости следующей реакции



Как изменится скорость данной реакции, если объем газовой смеси изотермически уменьшить в 2 раза?

6 При помощи каких изменений концентраций реагирующих веществ можно сместить равновесие в сторону прямой реакции



- 7 Сформулируйте принцип Ле-Шателье

5 Основы электрохимии

5.1 Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций и имеют огромное значение в теории и практике. Достаточно сказать, что окисление-восстановление – один из важнейших процессов природы. Так, многие

биологические процессы, в том числе обмен веществ в организме, в основе своей являются окислительно-восстановительными реакциями. Окислительно-восстановительные реакции осуществляются при сжигании топлива, при электролизе и в процессах, происходящих в гальванических элементах и аккумуляторах.

5.1.1 Степень окисления

Состояние атома характеризуется степенью окисления. Под степенью окисления атома понимают кажущийся заряд, возникающий в результате отдачи или присоединения электронов в ионных соединениях или за счёт притягивания электронных пар от одного атома к другому в полярных соединениях. Иначе говоря, степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Степень окисления имеет синонимы: окислительное число, степень окисленности, электровалентность.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение.

При определении степени окисления атомов в соединении надо исходить из следующих положений:

1 водород в соединениях имеет степень окисления плюс один. Исключением являются гидриды активных металлов (NaH , CaH_2), в которых водород имеет степень окисления минус один;

2 кислород в соединениях проявляет степень окисления минус два. Исключение: пероксид водорода H_2O_2 и его производные, в которых кислород имеет степень окисления минус один, фторид кислорода OF_2 , где степень окисления кислорода плюс два;

3 степень окисления атомов в простом веществе равна нулю: Na^0 , H_2^0 ;

4 степень окисления галогенов равна минус один (за исключением кислородосодержащих соединений галогенов);

5 щелочные металлы в соединениях имеют степень окисления плюс один, щелочноземельные – плюс два.

Рассмотрим, как с помощью периодической системы элементов можно определить основные степени окисления их атомов.

У атомов элементов 1-3 групп существуют единственные степени окисления: положительные и равные по величине номерам групп. Такая степень окисления называется высшей степенью окисления. У атомов элементов 14-17 групп, кроме высшей степени окисления, существует отрицательная степень окисления, равная разности между числом восемнадцать и номером группы, называемая низшей степенью окисления, и промежуточные степени окисления. Для 14-16 групп промежуточные степени окисления соответственно равны плюс два, плюс три, плюс четыре. Например, для серы высшая степень окисления равна плюс шесть, низшая – равна минус два, промежуточная – плюс четыре.

У галогенов существуют все степени окисления от плюс семи до минус одного. Только фтор имеет одну степень окисления - минус один. У атомов

элементов 4-12 групп нет простой связи между устойчивыми степенями окисления и номером группы. В таблице 1 приведены устойчивые степени окисления некоторых элементов этих групп, их следует запомнить.

Таблица 1

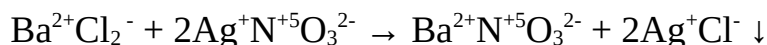
Элемент	Степень окисления			
Ag	+1			
Zn	+2			
Hg	+2	+1		
Fe	+3	+2		
Cr	+6	+3		
Mn	+7	+6	+4	+2

Понятие «степень окисления» удобно применять при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций.

5.1.2 Сущность окисления-восстановления

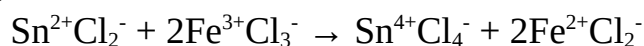
Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

Например



Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.

Например



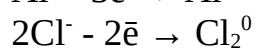
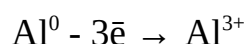
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

В конце XIX века появилась электронная теория окислительно-восстановительных процессов. Современная теория окисления-восстановления основана на следующих основных положениях:

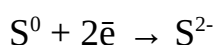
1 окислением называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом повышается;

2 восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Степень окисления при этом понижается;

3 процессы окисления и восстановления выражаются так называемыми электронными уравнениями.



окисление

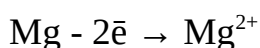




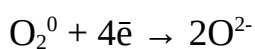
4 вещество, атомы или ионы которого в процессе реакции отдают электроны, называется восстановителем. Восстановитель, отдавая электроны, окисляется;

5 вещество, атомы или ионы которого в процессе реакции принимают электроны, называются окислителем. Окислитель, принимая электроны, восстанавливается.

Например



восстановитель – магний – отдаёт электроны, то есть окисляется.



окислитель – кислород – принимает электроны, то есть восстанавливается.

Окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления, и наоборот.

восстановитель - $n\bar{e} \rightarrow$ окисление

окислитель + $n\bar{e} \rightarrow$ восстановление

Окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся перемещением электронов, является единством двух противоположных процессов – окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, принимаемых окислителем (закон сохранения заряда в замкнутой системе). При этом, независимо от того, происходит ли полный перенос электронов или только смещение электронного облака от одного атома к другому, условно всё равно говорят об отдаче и присоединении электронов.

5.1.3 Окислительно-восстановительные свойства элементов в зависимости от строения их атомов

Способность химических элементов присоединять или отдавать электроны связана со строением атомов и их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

Атомы металлов в химических реакциях способны лишь отдавать электроны и быть восстановителями.

К металлическим элементам относятся: элементы 1-2 групп; элементы 3-12 групп, а также лантаниды и актиниды; элементы 13 группы, кроме бора; элементы 14 группы, кроме углерода и кремния; элементы 15 группы, кроме азота, фосфора и мышьяка. Атомы металлических элементов содержат на внешнем уровне один, два, три электрона.

Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, среди которых самый активный – франций. Мерой восстановительной активности металлов является энергия ионизации.

Для неметаллов: F, Cl, Br, I, At, O, S, Se, Te, N, P, As, C, Si, B, H более характерно присоединение электронов. Атомы неметаллов, за исключением

водорода и бора, на внешнем энергетическом уровне имеют четыре, пять, шесть, семь электронов.

Наиболее активно присоединяют электроны атомы фтора, который, имея самую высокую электроотрицательность, является сильным окислителем. За ним по окислительной способности идёт кислород, атомы которого могут отдавать электроны только атомам фтора. Другие неметаллы могут не только принимать, но и отдавать электроны, а значит, проявляют не только окислительные, но и восстановительные свойства, которые выражены много слабее. Мерой окислительной способности атома является величина, называемая сродством к электрону.

Относительно окислительно-восстановительных свойств ионов можно сказать следующее. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов почти не проявляют окислительных свойств. Напротив, катионы малоактивных металлов в высшей степени окисления являются окислителями, например Fe^{3+} . Катионы металлов в промежуточной или минимальной степени окисления преимущественно проявляют восстановительные свойства, например Fe^{2+} .

Отрицательно заряжённые ионы неметаллов (Cl^- , S^{2-} , N^{3-} и другие) проявляют только восстановительные свойства.

Например: $\text{S}^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$

В пределах каждого периода с возрастанием порядкового номера элементов их восстановительная способность понижается, а окислительная - возрастает. Так, во втором периоде литий - только восстановитель, а фтор - только окислитель. Это результат возрастания заряда ядра атомов, уменьшения радиуса атомов и постепенного заполнения электронами внешнего энергетического уровня (у атома лития один электрон, у атома фтора их семь). Энергия ионизации при этом возрастает, и также возрастает сродство к электрону.

В пределах каждой группы s- и p-элементов с возрастанием порядкового номера элементов восстановительная способность их атомов возрастает, а окислительная способность убывает. Так, в 16 группе кислород - сильный окислитель, а теллур - очень слабый окислитель и в некоторых реакциях проявляет даже свойства восстановителя. Эти закономерности обусловлены увеличением радиуса атомов элементов, в связи с чем уменьшается энергия ионизации и сродство к электрону.

5.1.4 Важнейшие окислители и восстановители

В качестве восстановителей применяют: углерод, оксид углерода (II), водород, металлы (Fe, Al, Zn и другие), сероводород, сернистую кислоту H_2SO_3 , азотистую кислоту HNO_2 , йодоводородную кислоту HI (и соли перечисленных кислот), тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и другие. Восстановителями являются также ионы Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{2+} и другие.

В качестве окислителей применяют кислород, галогены, перманганат калия KMnO_4 , дихроматы калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, азотную, серную (только концентрированная) кислоты, бертолетову соль KClO_3 , диоксиды

свинца и марганца PbO_2 и MnO_2 и другие. Окислительные свойства проявляют ионы Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} и другие.

Характер продуктов окислительно-восстановительного процесса во многом зависит от среды, в которой он происходит. В некоторых случаях среда изменяет даже направление процесса. Среда может усилить или ослабить окислительно-восстановительные свойства соединения. Например: окислительные свойства KMnO_4 в кислой среде проявляется наиболее глубоко и Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{2+} . В меньшей степени окислительные свойства KMnO_4 проявляет в нейтральной, слабо щелочной и слабо кислой среде, где восстановление идёт до Mn^{+4} . И самым слабым окислителем KMnO_4 является в сильно щелочной среде, где Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+6} . Такое поведение иона MnO_4^- вполне объяснимо с позиций кислотно-основного взаимодействия. Ион MnO_4^- в кислой среде должен превратиться в основание (Mn^{2+}), в нейтральной среде он будет амфотерен (Mn^{+4}) и в щелочной среде должен быть кислотой (MnO_4^{2-}).

5.1.5 Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают следующие окислительно-восстановительные реакции:

- межмолекулярные;
- внутримолекулярные;
- реакции диспропорционирования или дисмутации.

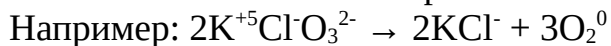
К межмолекулярным относятся реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах, то есть окислитель и восстановитель находятся в разных веществах.



Mn^{+4} – окислитель, находится в молекуле диоксида марганца,

Cl^- - восстановитель, находится в молекуле хлороводорода.

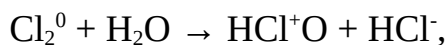
К внутримолекулярным относятся такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле.



Cl^{+5} - окислитель, который восстанавливается до Cl^-

O^{2-} - восстановитель, который окисляется до O_2^0

В реакциях диспропорционирования атомы одного и того же элемента с одинаковой промежуточной степенью окисления одновременно окисляются и восстанавливаются.



5.1.6 Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

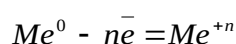
При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции необходимо найти:

- а) степень окисления атомов и ионов, участвующих в реакции;
- б) восстановитель и окислитель;
- в) число отдаваемых и принимаемых ими электронов, которое определяется изменением степени окисления атомов и ионов до и после реакции;
- г) определить продукты окисления и восстановления;
- д) расставить коэффициенты в уравнении реакции, используя метод электронного баланса.

5.2 Гальванический элемент

Поверхностные частицы конденсированных фаз, контактируя с вакуумом, находятся в поле некомпенсированных сил, то есть по сравнению с внутренними частицами обладают повышенным запасом внутренней энергии

Если привести в соприкосновение эти частицы с частицами полярного растворителя, то некоторые из них, например, катионы металлов, начнут переход из металла в растворитель. Этот переход будет сопровождаться разделением зарядов, так как при этом протекает следующий процесс:



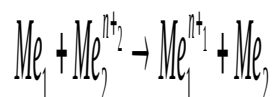
Металл будет заряжаться избытком валентных электронов (они не растворяются в полярном растворителе), то есть металл делается отрицательно заряженным, раствор – положительно заряженным, где в качестве носителей этой зарядности выступают гидратированные катионы металлов $Me^{+n} \cdot xH_2O$.

Электроны будут концентрироваться вдоль поверхности металла, катионы - также параллельно этой поверхности, но со стороны раствора. Образуется двойной электрический слой со скачком потенциала, описываемым формулой Нернста (формула 1)

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln[C(Me^{n+})], \quad (1)$$

где $E_{Me/Me^{n+}}^{\circ}$ - стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; n – число моль эквивалентов в моль вещества; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль·эquiv; $C(Me^{n+})$ - равновесная концентрация, моль/л.

Если образовать два таких слоя из различных металлов и соединить их проводником первого рода, то осуществится переход электронов от металла с меньшим алгебраическим потенциалом к металлу с большим алгебраическим потенциалом, то есть возникнет электрический ток. В этом устройстве, показанном на рисунке 1 и называемом гальваническим элементом, химическая энергия окислительно-восстановительной реакции



превращается в электрическую.

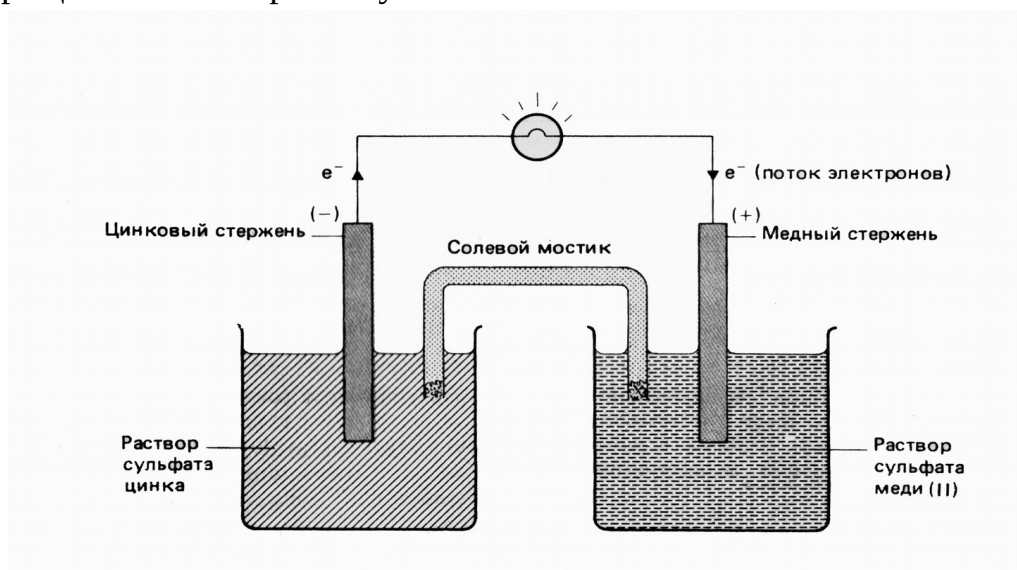


Рисунок 1 – Гальванический элемент с солевым мостиком (Даниэля)

Максимальная разность равновесных потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой $E_{\text{Э}}$ (ЭДС).

ЭДС гальванического элемента рассчитывается по формуле 2

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}. \quad (2)$$

где $E_{\text{К(А)}}$ - потенциал катода (анода), В.

Если реакция протекает в стандартных условиях, то рассчитывают стандартную ЭДС, $E_{\text{Э}}^0$ по формуле 43

$$E_{\text{Э}}^0 = E_{\text{К}}^0 - E_{\text{А}}^0. \quad (3)$$

5.3 Коррозия

Слово коррозия происходит от латинского слова “corrodire”, что означает разъедать.

Коррозией материалов (в том числе и металлов) называют самопроизвольное разрушение вследствие физико-химического взаимодействия с окружающей средой. В результате протекания коррозионного процесса металл переходит в окисленное (ионное) состояние с образованием соответствующих соединений.

Из термодинамики известно, что условием принципиальной осуществимости самопроизвольного процесса является уменьшение изобарно-изотермического потенциала, то есть ΔG должно быть меньше нуля

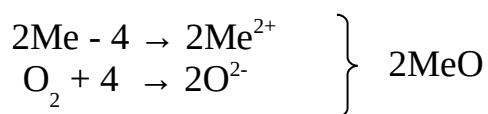
($\Delta G < 0$). Для большинства соединений металлов величины ΔG имеют отрицательные значения, например:

ΔG_{298} образ. $\text{Al}(\text{OH})_3 = -1141,4$ кДж/моль; ΔG_{298} образ. $\text{Fe}(\text{OH})_2 = -483$, кДж/моль; ΔG_{298} образ. $\text{FeCl}_2 = -304,2$ кДж/моль; ΔG_{298} образ. $\text{ZnO} = -318,1$ кДж/моль.

Это свидетельствует о самопроизвольном протекании реакции окисления металла. Таким образом, металлическое состояние для большинства технических металлов в атмосфере или в других средах является термодинамически нестабильным. Это и определяет стремление большинства технических металлов к самопроизвольному разрушению, то есть перехода их из металлического состояния в ионное. В зависимости от пути, по которому происходит переход металла в окисленное состояние, различают два механизма коррозионного процесса: химический и электрохимический.

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды, когда атомы металла непосредственно взаимодействуют с молекулами агрессивной среды (кислород, вода, кислота).

Переход атомов в ионное состояние и восстановление агрессивного компонента, например, кислорода, происходит одновременно $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$; или в общем виде



то есть, химическая коррозия не сопровождается возникновением электрического тока. Примером химической коррозии является:

1 Газовая коррозия, представляющая собой взаимодействие металлов с агрессивными газами при высоких температурах (O_2 , HCl , H_2S , Cl_2 , SO_2 и другие).

2 Взаимодействие металла с жидкими неэлектролитами (нефть, бензин, толуол).

В результате химической коррозии на поверхности металла образуется плёнка продуктов коррозии, которая чаще всего представляет собой оксиды металлов. Если образующаяся плёнка плотная и хорошо сцепляется с поверхностью металла, то она сообщает металлу некоторую пассивность, так как затрудняет доступ агрессивных веществ к его поверхности. Если образующаяся на поверхности металла плёнка неплотная, пористая и не защищает металл от дальнейшего воздействия окружающей среды, то процесс коррозии продолжается до полного разрушения металла. Химической коррозии подвергаются цилиндры двигателей внутреннего сгорания, лопатки газовых турбин, сопла и другие элементы реактивных двигателей, элементы электронагревателей, арматура печей, режущий инструмент при большой скорости обработки металлов и другие.

Значительно чаще причиной разрушения металлов является электрохимическая коррозия.

Электрохимическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды, протекающее с разделением общего процесса на два самостоятельных, но сопряжённых между собой: анодный и катодный. Она сопровождается возникновением электрического тока. Этот вид коррозии характерен для сред, проводящих ток. Электрохимическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с различными электролитами: с водой (речной, морской, водопроводной и другой), а также с растворами кислот, солей, щелочей. Кроме того, она возникает при взаимодействии металлов с влажным воздухом. В этом случае она называется атмосферной, и такой вид коррозии имеет очень большое распространение. Во влажном воздухе металл покрывается плёнкой влаги, которая является электролитом. Особенно агрессивной становится эта плёнка, если в ней растворяются газы, загрязняющие воздух (CO_2 , H_2S , SO_2 и другие), а также, если в неё попадают частицы пыли.

В основе теории электрохимической коррозии лежит представление об электрохимической неоднородности корродирующей поверхности металла. Электрохимическая коррозия может быть вызвана самыми разнообразными факторами:

1 неоднородность металлической фазы, контакт двух различных металлов, включение интерметаллических соединений, примеси на границе зёрен, анизотропность металлических кристаллов, наличие оксидных и солевых плёнок, внутреннее напряжение в металле и так далее;

2 неравномерность пленки влаги, перемешивание, освещение и так далее.

Отличающиеся по своим свойствам участки корродирующей поверхности металла, на которых протекают катодные и анодные процессы, можно рассматривать как короткозамкнутые микро- или макрогальванические элементы, а всю поверхность металла - как результат работы большого числа таких коррозионных гальванических элементов – гальванопар. При этом, как и в обычных гальванических элементах, разрушаться будет более активный металл (или участок с более электроотрицательным потенциалом), а катодом будет менее активный металл, на котором будет происходить восстановление деполяризатора.

Итак, анодный процесс – окисление металла, то есть непосредственный переход металла в раствор в виде ионов с оставлением в металле эквивалентного количества электронов.

Катодный процесс – восстановление деполяризатора, то есть снятие оставшихся в металле избыточных электронов какими-либо акцепторами электронов, которые и называют деполяризаторами, а процесс снятия - деполяризацией. В зависимости от того, какие вещества или ионы выполняют роль деполяризаторов, различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполяризацией. На практике наиболее часто встречается коррозия с водородной и кислородной деполяризацией. При коррозии с

водородной деполяризацией на катоде протекает реакция восстановления ионов водорода по схеме $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}$ $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$, на аноде – сопряжённая реакция окисления металла $\text{Me}^0 - n\bar{e} \rightarrow \text{Me}^{n+}$.

С водородной деполяризацией корродируют металлы в кислых средах $\text{pH} < 3$: например, аппаратура химических и нефтехимических предприятий, цистерны для перевозки кислот, оборудование травильных отделений гальванических цехов и так далее.

Так как молекулярный кислород вследствие высокой растворимости всегда присутствует в электролитах, то коррозия с кислородной деполяризацией является более распространённой, чем с водородной.

В нейтральных и щелочных растворах восстановление кислорода на катоде протекает по схеме $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$

В слабокислых растворах $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

С кислородной деполяризацией корродируют металлы во влажной атмосфере, в воде, водных растворах солей, почве. Например, рассмотрим коррозию железа, покрытого медью, во влажном воздухе и сильно кислой среде.

Коррозия во влажном воздухе. В этих условиях коррозия протекает с кислородной деполяризацией. Железо, как более активный металл – анод, медь – катод.

На аноде (-): $2\text{Fe}^0 - 4\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$

На катоде (+): $\text{O}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$

Продукты коррозии: $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$,

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

Основная масса чёрных металлов разрушается вследствие протекания этих реакций.

Коррозия в сильно кислой среде. В этих условиях коррозия протекает с водородной деполяризацией.

На аноде (-): $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

На катоде (+): $(\text{Cu}) \quad 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}; \quad 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

Продукты коррозии: соли железа (FeCl_2 , FeSO_4 и другие) и газообразный водород.

Гальванические элементы, как уже говорилось ранее, появляются на поверхности металла в условиях любой неоднородности, и очень часто в условиях неравномерного контакта с кислородом (различной аэрации). Из-за неравномерного снабжения кислородом поверхность металла становится разнопотенциальной. Участок, куда затруднён доступ кислорода, приобретает отрицательный заряд (анод), а участки, куда кислороду проникнуть легче, под действием молекул кислорода, оттягивающего на себя электроны, становятся положительными (катод). Схематическая коррозия железа под каплей воды изображена на рисунке 2.

Около краёв капли, куда кислороду проникнуть легче возникают катодные участки, а в центре, где толщина слоя воды больше и кислороду проникнуть труднее – анодный участок.

Таким образом, с большей степенью ржавеет железо в тех массах, к которым затруднён доступ кислорода – под муфтами, гайками, уплотнителями, под слоем пыли.

Защита от коррозии. Способы борьбы с коррозией разнообразны. Наиболее простой из них - защита поверхности металла от непосредственного соприкосновения с окружающей средой, с этой целью покрывают поверхность металла слоем масляной краски, эмали, тонким слоем другого металла и тому подобное.

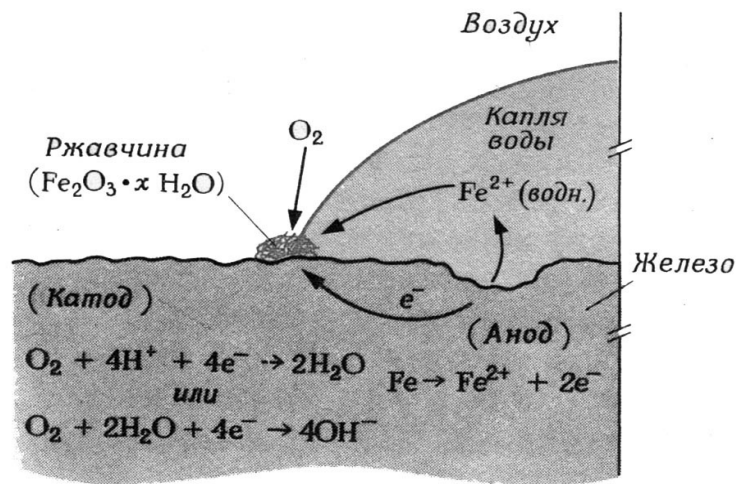


Рисунок 2 - Коррозия железа под каплей воды

Металлические покрытия по характеру защитного действия делятся на анодные и катодные. В случае анодных покрытий применяются более активные металлы. Стандартный электродный потенциал покрывающего металла более отрицателен, чем потенциал защищаемого металла, например, оцинкованное железо как показано на рисунке 3.

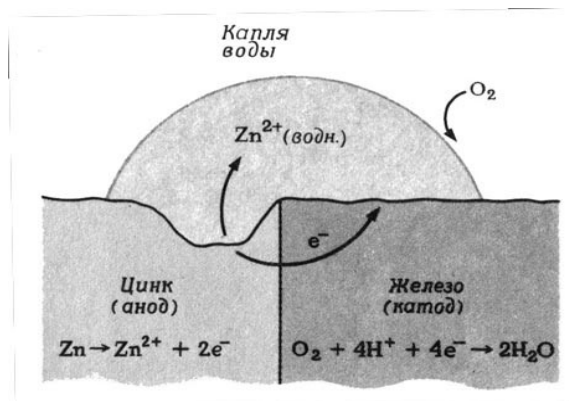


Рисунок 3 – Защита железа, находящегося в контакте с цинком

В этом случае дефекты покрытия не будут опасны, активный металл – цинк и, следовательно, растворяться будет цинк, защищая собой железо. В качестве катодных покрытий используют металлы с более положительным потенциалом, чем потенциал защищаемого металла. В этом случае дефекты покрытия – трещины, поры, царапины – не допустимы, так как в гальванопаре железо – олово анодом будет железо, как схематически изображено на рисунке 4. Катодная защита достигается только покрытием, полностью изолирующим металл от внешней среды.

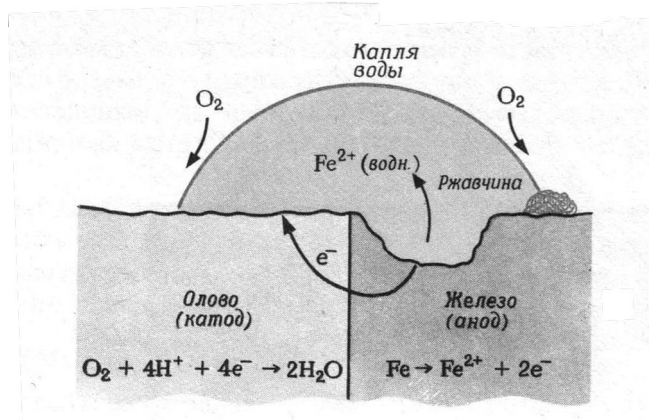


Рисунок 4 – Коррозия железа, находящегося в контакте с оловом

Помимо поверхностных покрытий используются электрохимические методы защиты. При электрохимической защите уменьшение или полное прекращение коррозии достигается созданием на защищаемом металлическом изделии высокого электроотрицательного потенциала. Для этого защищаемое изделие или соединяют проводником с металлом, имеющим более отрицательный потенциал, или с отрицательным полюсом источника тока. В первом случае защита называется протекторной, во втором – катодной.

Часто борьба с коррозией осуществляется введением в электролит или воздух небольших количеств специальных веществ – ингибиторов, которые замедляют разрушение металлов. Изготовление коррозионно-устойчивых специальных сплавов также относится к мерам борьбы с коррозией металлов.

5.4 Электролиз

Одним из широко применяемых на практике процессов является электролиз. Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита и сопровождающийся изменением состава электролита. То есть при электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз осуществляется в специальных сосудах-электролизёрах, которые заполняют электролитом. В электролит помещают два электрода, один из которых соединён с положительным полюсом внешнего источника тока – анодом, другой с отрицательным – катодом в соответствии с рисунком 5.

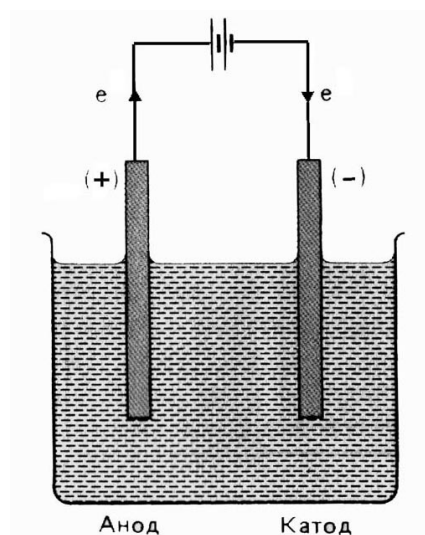
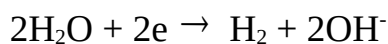


Рисунок 5 – Схема электролитической ячейки

Электролиз возможен только при наложении на электроды внешнего тока достаточной величины.

Процессы, происходящие на электродах, а также состав продуктов электролиза, зависит от состава электролита и от материала анода. На электродах из инертного материала (графит, угольные стержни, благородные металлы) восстановление катионов определяется величиной нормального электродного потенциала соответствующего ему металла.

Чем более активен металл, то есть чем более отрицательным будет его электродный потенциал, тем труднее будет происходить восстановление ионов этого металла на катоде. На основе этого общего положения все металлы подразделяются на три группы. К первой группе относятся металлы с наибольшим отрицательным значением нормальных электродных потенциалов, находящиеся в ряду напряжений от начала до алюминия ($E^{\circ} < -1,18 \text{ В}$). При электролизе водных растворов солей эти металлы не восстанавливаются на катоде. Вместо них восстанавливается водород из молекулы воды



Молекулярный водород выделяется в газовую фазу, а накапливающиеся гидроксид-ионы образуют с катионами металла щёлочь, в качестве второго продукта.

Ко второй группе относятся металлы средней активности, лежащие в ряду напряжений между алюминием и водородом ($-1,18\text{В} < E^{\circ} < 0\text{В}$). При электролизе водных растворов солей этих металлов на катоде восстанавливаются одновременно и катионы металла, и водород из молекулы

воды. Часто восстановление последнего затрудняется из-за большого напряжения, поэтому на катоде выделяется только металл.

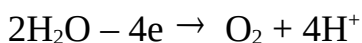
К третьей группе относятся неактивные металлы и благородные металлы ($E^\circ < 0$ В) расположенные в ряду напряжений за водородом (Cu, Ag, Au, Hg, Pb и др.) При электролизе водных растворов солей этих металлов на катоде восстанавливаются только катионы металлов.

Если в растворе одновременно присутствуют катионы двух металлов, то в первую очередь будут восстанавливаться катионы менее активного металла, имеющего более положительный электродный потенциал. Это даёт возможность проводить разделение смеси катионов, что широко используется в практике.

В отношении окисления анионов существуют следующие правила:

1 в первую очередь на аноде окисляются анионы безкислородных кислот с образованием простых веществ в такой последовательности I^- , Br^- , Cl^- , S^- (исключение – фторид-анион);

2 кислородсодержащие анионы, как правило, не окисляются. Вместо них окисляется кислород молекулы воды



Молекулярный кислород выделяется в газовую фазу, а у анода накапливаются катионы водорода, которые с кислородсодержащими анионами дают вторичный продукт – кислоты.

Руководствуясь правилами восстановления и окисления катионов и анионов, рассмотрим электролиз различных электролитов.

5.4.1 Электролиз водного раствора хлорида меди

Хлорид меди в водном растворе диссоциирует



Пока напряжения на электродах нет, ионы находятся в хаотическом движении, при подаче напряжения, движение ионов становится направленным. Катионы меди движутся к катоду, а анионы хлора – к аноду.



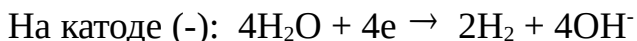
Выделяется свободная медь и газообразный хлор. Процесс присоединения электронов называется восстановлением, а процесс отдачи электронов – окислением, следовательно на катоде протекает процесс восстановления, на аноде - процесс окисления.

5.4.2 Электролиз водного раствора сульфата натрия

Сульфат натрия в водном растворе диссоциирует



Так как натрий относится к первой группе металлов, то на катоде будет восстанавливаться водород из молекулы воды. На катоде выделяется водород, в прикатодном пространстве образуется гидроксид натрия.

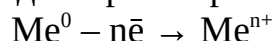


SO_4^{2-} - анион кислородсодержащий, следовательно на аноде будет окисляться кислород из молекулы воды. На аноде выделяется кислород, в прианодном пространстве образуется серная кислота.



Таким образом, электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к разложению воды на водород и кислород. В приведённых примерах используется инертный нерастворимый анод. В этом случае он выполняет единственную функцию – является передатчиком электронов.

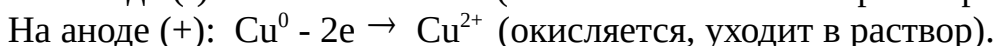
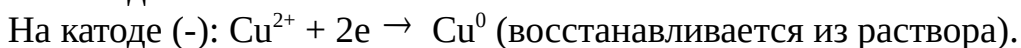
Однако металлические аноды могут быть растворимыми. Растворимые аноды в растворах соответствующих солей под влиянием внешнего источника тока отдают свои собственные электроны и превращаются в положительно заряженные ионы, которые переходят в раствор



Кристаллическая решётка при этом разрушается. Такой процесс называется анодным растворением металла.

5.4.3 Электролиз водного раствора сульфата меди с медным анодом

Катодом является химически чистая электролитическая медь, а анодом - черновая медь.



Таким образом, здесь наблюдается перенос вещества анода на катод, что широко используется на практике в целях нанесения металлических покрытий или рафинирования металлов.

С количественной точки зрения электролиз описывается законами Фарадея. Количество вещества, окисленного или восстановленного на электроде может быть рассчитано по формуле 4

$$m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t / 96500, \quad (4)$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г;
 \mathcal{E} – масса эквивалента вещества, г; I - сила тока, А; t – время электролиза, с.

Лабораторная работа 5. Окислительно-восстановительные реакции

Цель работы. Изучить свойства наиболее распространенных окислителей и восстановителей. Освоить методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Экспериментальная часть. В данной лабораторной работе изучаются окислительно-восстановительные реакции, протекающие в растворах. При проведении опыта растворы наливаются в пробирки в небольших количествах, порядка 2 см³. Необходимо строго соблюдать условия проведения опытов.

Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в различных средах.

Продукты восстановления перманганата калия различны и зависят от рН среды.

Налейте в три пробирки раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну из них добавьте такой же объем разбавленной серной кислоты, в другую - концентрированный раствор щелочи, в третью - ничего не добавляйте. Во все три пробирки прибавляйте по каплям, встряхивая содержимое пробирки, раствор восстановителя сульфита натрия (Na_2SO_3) до тех пор, пока в первой пробирке раствор не обесцветится, во второй - раствор окрасится в зеленый цвет (образуется K_2MnO_4), а в третьей выпадет бурый осадок (образуется MnO_2).

Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия.

Дихромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и ее соли, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ являются сильными окислителями в кислой среде в результате перехода $\text{Cr}^{+6} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$.

В три пробирки налейте раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и такой же объем 1М раствора серной кислоты. Добавьте в качестве восстановителя: сухую соль FeSO_4 - в первую пробирку, сухую соль NaNO_2 - во вторую пробирку (под тягой); раствор SnCl_2 - в третью пробирку.

Во всех пробирках происходят изменения оранжевой окраски дихромата калия в зеленую как результат изменения степени окисления числа хрома от плюс шести до плюс трёх.

Опыт 3. Восстановительные свойства отрицательных ионов галогенов.

В пробирку налейте примерно 1 см³ раствора соли железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeCl_3 и одну каплю раствора KI . Содержимое пробирки разбавьте дистиллированной водой до слабо - желтого цвета и добавьте 1-2 капли крахмала. Появление синей окраски свидетельствует о наличии в растворе свободного йода I_2 .

Обработка результатов опытов. Отметить наблюдаемые изменения в ходе реакции. Написать уравнения реакций и уравнивать их методом электронного баланса.

Лабораторная работа 11. Гальванические элементы

Цель работы. Изучения закономерностей превращения химической энергии окислительно-восстановительных процессов в электрическую энергию. Принцип работы гальванических элементов.

Экспериментальная часть. Соберите прибор, как показано на рисунке 6, который состоит из двух стаканов, емкостью на 200 мл, изолирующих крышек к стаканам, набора пластинок, медной, цинковой и никелевой, угольного электрода и U-образной трубки, заполненной раствором KNO_3 или KCl . Затем подключите амперметр и вольтметр к гальваническому элементу.

Опыт 1. Гальванический элемент с деполяризатором – катионом металла. По заданию преподавателя соберите один из вариантов гальванического элемента, выраженные схемами:



В стаканы налейте по 100 мл 1М растворов соответствующих солей.

Оба стакан соедините U-образной трубкой, заполненной раствором электролита. В один стакан опустите анод, в другой – катод. Подключите измерительные приборы. Замкните цепь посредством ключа и заметьте по гальванометру направление тока. В каком направлении идет ток во внешней цепи? Рассчитайте теоретическое значение э.д.с. исследуемого гальванического элемента. Какой химический процесс лежит в основе работы данного гальванического элемента? Напишите уравнение соответствующих реакций.

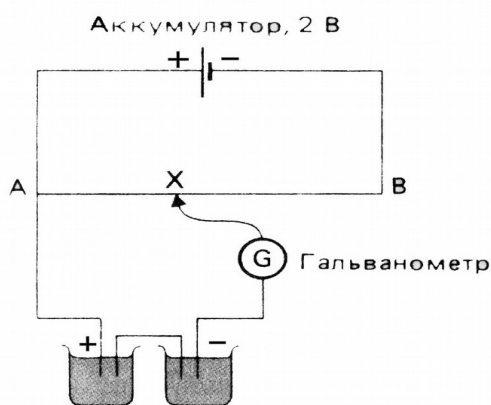


Рисунок 6 – Гальванический элемент

Опыт 2. Гальванический элемент с водородной деполяризацией. Для этого опыта соберите гальванический элемент, выраженный схемой:



В стаканы налейте по 100 мл 1М раствора $ZnSO_4$ и H_2SO_4 . В первый раствор опустите цинковую пластину, а во второй – медную. Подсоедините измерительные приборы и замкните цепь. В какую сторону течет ток?

Рассчитайте теоретическую величину э.д.с. данного гальванического элемента, имея ввиду, что катодом является водородный электрод. Величины нормальных потенциалов смотрите в таблицах.

За счет какого химического процесса работает данный гальванический элемент? Напишите уравнение этого процесса.

Опыт 3. Вытеснение железа магнием из оксида железа (III).

Выданную в пробирке смесь магния и оксида железа (III) осторожно нагрейте на огне спиртовки. Заметьте начало реакции и изменение цвета смеси. Составьте уравнение реакции. Что является окислителем, а что восстановителем?

Опыт 4. Вытеснение свинца цинком из раствора соли свинца. Кусочек цинка обвяжите ниткой и прикрепите к лучине. Опустите цинк в раствор ацетата свинца. Оставьте стоять спокойно в штативе и наблюдайте. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

Опыт 5. Вытеснение ртути медью из раствора соли ртути. В чашечку с раствором соли ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или HgCl_2 поместите медную проволоку или монету. Через 1-2 минуты выньте ее щипцами и промойте под краном. Опишите наблюдаемое явление. Составьте уравнение реакции.

Лабораторная работа 6. Коррозия металлов

Цель работы. Изучить электрохимическую коррозию в кислой и нейтральной средах; познакомиться с некоторыми методами защиты от коррозии; приобрести навык в составлении уравнений электрохимической коррозии в различных средах.

Экспериментальная часть.

Опыт 1. Коррозия цинка в присутствии меди (образование макрогальванопары).

Налейте в пробирку 2 см^3 раствора серной кислоты и опустите кусочек цинка. Наблюдается ли выделение водорода? Погрузите в пробирку медную проволоку, не дотрагиваясь до цинка. Наблюдается ли выделение водорода из меди? Прикоснитесь медной проволокой к кусочку цинка. Что изменилось? Дайте объяснения происходящему. На каком металле выделяется водород? Какой из металлов разрушается и является анодом, какой является катодом. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Опыт 2. Коррозия оцинкованного и луженого железа.

В пробирку налейте до половины объема дистиллированной воды и добавьте 1 см^3 2% серной кислоты и несколько капель раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Полученный раствор разделите на две пробирки. В первую пробирку опустите кусочек оцинкованного железа, во вторую - луженого железа (предварительно процарапанные). Через 5-10 минут наблюдайте изменение окраски раствора на поверхности металла. В каком случае железо подвергается коррозии? Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов в гальванических элементах цинк - железо и олово - железо.

Опыт 3. Коррозия в результате различного доступа кислорода. Очистите стальную пластину наждачной бумагой, промойте водой и вытрите фильтрованной бумагой. На чистую поверхность нанесите несколько капель 3 % NaCl раствора с добавлением красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ и фенолфталеина. Пластинку оставьте на 10 минут. Через 10 минут проследите за появлением окрашивания в середине и по окружности капли. Объясните, чем вызвано появление окраски в середине и по центру. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Опыт 4. Коррозия железа в различных электролитах.

Взять пять пробирок и в каждую налейте по 4-5 см³ следующих жидкостей:

1 раствор хлорида натрия (pH~7);

2 раствор хлорида натрия и две капли раствора гидроксида натрия (pH~13);

3 дистиллированной воды и две капли раствора серной кислоты (pH~2);

4 дистиллированной воды (pH~5);

5 водопроводной воды из под крана (pH~8).

Во все пробирки добавьте по две капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Содержимое пробирок взболтайте и во все пять пробирок одновременно опустите по гвоздю, предварительно зачищенному наждачной бумагой. Наблюдайте через 2-5 мин, в каких пробирках произошло посинение раствора около гвоздя. Объясните, какие ионы являются ингибиторами, а какие активаторами коррозии железа.

Опыт 5. Протекторная защита.

Покажите схематически принцип протекторной защиты на примере свинец - цинк.

Налейте в пробирку около 5 см³ 0,4 М раствора уксусной кислоты, добавить пять капель раствора йодида калия. Разлейте в две пробирки. В одну пробирку поместите цинк и свинец, соединённые контактно друг с другом. В другую - только свинец. В какой из пробирок на поверхности свинца появляется желтое окрашивание вследствие образования малорастворимого PbI_2 . Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов в гальваническом элементе цинк - свинец.

Опыт 6. Ингибиторы коррозии.

Налейте в три пробирки по 5 см³ соляной кислоты. В одну из них добавьте таблетку измельченного уротропина и сильно взболтайте, в другую - 2 см³ 40% раствора формалина. В каждую опустите по две железные стружки. Что вы наблюдаете? Напишите уравнение реакции взаимодействия железа с соляной кислотой. Ингибированная соляная кислота почти утратила свою агрессивность, но не утратила способности взаимодействовать с оксидами, гидратами оксидов, солями. Слейте ингибированную кислоту в одну пробирку и поместите в нее кусочек мрамора ($CaCO_3$). Что происходит? Напишите уравнения реакции.

Лабораторная работа 6. Электролиз солей

Цель работы. Изучение закономерностей электролиза водных растворов электролитов.

Экспериментальная часть.

Опыт 1. Электролиз раствора хлорида олова.

Налейте в электролизер 0,5 М раствора SnCl_2 , погрузите электроды и пропустите электрический ток, в течение нескольких минут. Рассмотрите катод, убедитесь, что на нем выделилось олово.

Докажите образование свободного хлора в анодном пространстве. Для этого через две-три минуты пропускания тока выньте из электролизера анод и прилейте (быстро) немного йодистого калия и крахмала. Составьте схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Окончив опыт, погрузите электрод-катод на пять минут в 10% раствор тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), затем в гидросульфит калия (KHSO_3) и затем электрод промойте водой.

Опыт 2. Электролиз водного раствора иодида калия.

Налейте в электролизер раствор KI , затем опустите графитовые электроды и подключите к источнику тока. Какое вещество выделилось на катоде через несколько минут электролиза? Выделяется ли газ на аноде? Напишите уравнение катодного и анодного процессов с графитовыми электродами.

Опыт 3. Электролиз водного раствора сульфата натрия.

Заполните электролизер водным раствором сульфата натрия. Добавьте 1-2 капли метилоранжа в прианодное пространство и 1-2 капли фенолфталеина в прикатодное пространство. Раствор не перемешивать! Опустите графитовые электроды и подключите к источнику тока. Наблюдайте на обоих электродах выделение газа и изменение окраски в катодном и анодном пространствах. Какие ионы окрасили раствор в катодном пространстве в малиновый цвет? Какой газ выделяется на катоде? Какие ионы раствора изменили цвет в анодном пространстве? Какой газ выделяется на аноде?

Составьте схему электролиза водного раствора Na_2SO_4 , укажите электродные процессы и вторичные реакции.

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди с нерастворимым анодом.

В электролизер налейте 1М раствор CuSO_4 и опустите графитовые электроды. Включите ток, через несколько минут наблюдайте выделение газа на аноде. Подвергся ли изменениям анод? Составьте уравнения происходящих процессов на электродах.

Опыт 5. Электролиз раствора серной кислоты с растворимым анодом.

В электролизёр налейте 1М раствор H_2SO_4 . В качестве анода используйте медную пластину, катодом пусть служит графитовый стержень. Во время электролиза наблюдайте за процессом, протекающим на катоде. Обратите внимание на то, что в начале опыта на катоде выделяются пузырьки водорода, а затем по мере окрашивания раствора в голубой цвет скорость

выделения водорода уменьшается и одновременно катод начинает покрываться слоем меди.

Дайте объяснение этим явлениям и составьте уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде. Поменяйте местами электроды и проведите опыт как предыдущий. В чем отличие?

После окончания опыта погрузите угольный электрод на 3-4 минуты в 10% раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (под тягой), а затем промойте его водой.

Опыт 6. Определение полюсов.

На стеклянную пластину положите полоску фильтровальной бумаги и нанесите на нее 2-3 капли раствора хлорида или сульфата натрия и одну каплю фенолфталеина. Медные электроды, соединенные с источником тока, прижимают к влажной бумаге на 30-40 секунд.

Наблюдайте появление красного окрашивания около одного из проводов. Катод или анод обнаружился появлением красной окраски? Составьте уравнение реакции.

Возьмите раствор KI и, добавив крахмал, наблюдайте появление синего цвета. У какого полюса появилось это окрашивание? Объясните наблюдаемые изменения и составьте уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1 Какие вещества называются окислителями, какие восстановителями?

2 Почему все металлы проявляют только восстановительные свойства, а неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями?

3 Определите степень окисления азота и хлора в следующих соединениях: HNO_3 , NO_2 , N_2 , NH_4Cl , HCl , HClO , HClO_4 .

4 Почему ионы S^{-2} проявляют только восстановительные свойства, атомы S^0 - окислительные и восстановительными, а S^{+6} лишь окислительные свойства?

5 Укажите в каких случаях происходят отдача электронов, в каких прием:



6 Укажите в периодической системе элементы, обладающие наиболее сильными восстановительными и окислительными свойствами.

7 Напишите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:

а) $\text{KMnO}_4 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;

б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;

в) $\text{KMnO}_4 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

8 Из каких солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; AlCl_3 ; CuSO_4 ; AgNO_3 ; ZnSO_4 металл может быть вытеснен железом?

9 Потенциал платинового электрода в соляной кислоте равен $-0,118\text{В}$, чему равна концентрация кислоты?

10 Составить схемы гальванических элементов, в одном из которых медь является анодом, а в другом катодом.

11 Вычислить активность иона H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен 236 мВ .

12 Потенциал электрода Pt, H_2 (раствор с $\text{pH} = x$) равен -295 мВ . Чему равен x ?

13 Вычислите электродный потенциал $\text{Cu} | 0,1\text{ М CuSO}_4$, если степень диссоциации $\alpha_{\text{CuSO}_4} = 40\%$.

14 Что называется коррозией?

15 Какие причины вызывают коррозию металлов?

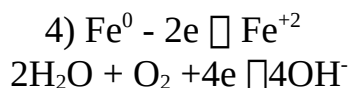
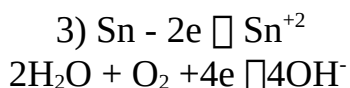
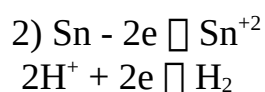
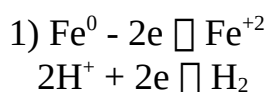
16 Чем отличается электрохимическая коррозия от химической?

17 Объясните процессы окисления на анодных участках металлов и процессы восстановления на катодных участках.

18 Что называется катодной деполяризацией? Как происходит водородная и кислородная деполяризация?

19 Почему химически чистый цинк очень медленно вытесняет водород из кислот, а технический интенсивно вытесняет? Ответ мотивируйте.

20 Какая из ниже приведенных схем является схемой коррозии луженного железа в кислой среде?



21 Какой процесс называют электролизом?

22 Какие вещества можно восстановить из водных растворов на катоде?

23 Почему нельзя восстановить ионы активных металлов из водных растворов?

24 Что такое нерастворимый, растворимый анод?

25 Для каких целей используют в технике процесс электролиза?