

Таблица 6.2

Варианты задания

Вариант задания	1	2	3	4	5
Объем NaOH, мл	80	100	120	140	150
Объем H ₂ SO ₄ , мл	80	100	120	140	150

Используя данные табл. 6.1, рассчитайте по формуле (6.5) стандартную энталпию реакции нейтрализации Δ_fH^θ и сравните полученное значение с экспериментальной теплотой нейтрализации.

По уравнению (6.6) рассчитайте изменение энтропии в ходе реакции нейтрализации при стандартных условиях Δ_sS^θ , а затем по уравнению (6.7) вычислите изменение энергии Гиббса Δ_gG^θ в стандартных изобарно-изотермических условиях и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания данной реакции в нейзольированных системах.

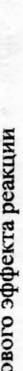
Таблица 6.1

Значения термодинамических функций

Термодинамическая функция	H ⁺ (раствор)	OH ⁻ (раствор)	H ₂ O _(жидк.)
$\Delta_fH_{298}^\theta$, кДж/моль	0	-230,0	-286,0
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)	0	-10,5	70,0

Задание 2. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Для измерения теплового эффекта реакции



используют калориметрическую установку, состоящую из двух сосудов (рис. 6.1). В наружном сосуде находится калориметрический стакан, закрытый крышкой, с термометром и мешалкой. Выделяемая в ходе реакции теплота передается реакционной смеси и самому калориметрическому стакану, в котором она находится, вызывая повышение температуры.

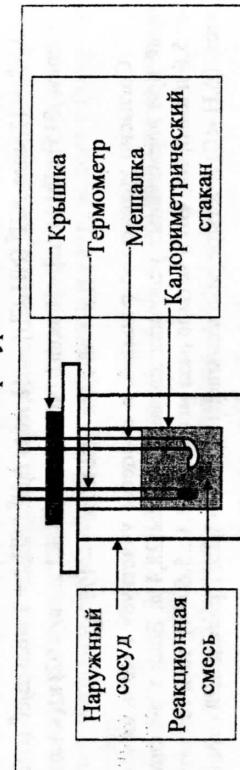


Рис. 6.1. Схема калориметрической установки

Приступая к работе, получите у преподавателя вариант задания в соответствии с табл. 6.2.

Взвесьте сухой внутренний калориметрический стакан на технических весах, запишите его массу — m стакана.

Отмерьте цилиндром заданный объем раствора щелочи NaOH с молярной концентрацией 1 моль/л, выпустите его в калориметрический стакан и, перемешивая, отметьте температуру раствора — $T_{\text{начальная}}$.

43

Затем добавьте такой же объем серной кислоты H₂SO₄ с молярной концентрацией 0,5 моль/л, закройте стакан крышкой, энергично перемешайте мешалкой и запишите максимальную (конечную) температуру опыта — $T_{\text{конечная}}$.

По полученным данным рассчитайте:

- 1) разницу температур ΔT (К): $\Delta T = T_{\text{конечная}} - T_{\text{начальная}}$;
- 2) суммарную массу раствора m раствора (г), находящегося в калориметрическом стакане, приняв его плотность ρ равной 1 г/мл:

$$m_{\text{ раствора}} = (V_{\text{щелочи}} + V_{\text{кислоты}}) \cdot \rho_{\text{ раствора}},$$

- 3) теплоемкость системы c_m (Дж/К) как сумму теплоемкостей раствора и стакана (теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для повышения температуры вещества на 1 К):

$$c_m = c_{\text{ раствора}} \cdot m_{\text{ раствора}} + c_{\text{ стакана}} \cdot m_{\text{ стакана}}, \quad (6.9)$$

где $c_{\text{ раствора}}$ — удельная теплоемкость раствора, $c_{\text{ раствора}} = 4,184 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$;

$c_{\text{ стакана}}$ — удельная теплоемкость стакана, $c_{\text{ стакана}} = 0,753 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$;

$m_{\text{ раствора}}$ — суммарная масса раствора, г;

$m_{\text{ стакана}}$ — масса стакана, г;

- 4) количество теплоты q (Дж), выделившееся в калориметре:

$$q = c_m \cdot \Delta T; \quad (6.10)$$

- 5) число моль полученной воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (моль), равное числу моль нейтрализованной щелочи:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{щелочи}} \cdot V_{\text{щелочи}},$$

где $c_{\text{щелочи}}$ — молярная концентрация раствора щелочи NaOH, моль/л;

- 6) тепловой эффект реакции нейтрализации (изменение энталпии реакции) Δ_rH (кДж/моль):

$$\Delta_rH = -\frac{q}{V_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.11)$$

С учетом принятой в термодинамике системы знаков: знак "минус" ставят, если теплота выделяется системой, что и происходит в данном случае.

Сравните теоретическое значение теплоты нейтрализации Δ_rH^θ , полученное термодинамическим расчетом с использованием стандартных энтальпий образования веществ $\Delta_fH_{298}^\theta$ (задание 1) и значение теплоты нейтрализации, полученнное экспериментально в задании 2.

Выводы

1. Опишите способы определения и расчета тепловых эффектов химических реакций.

2. Укажите, какие термодинамические функции служат критерием самопроизвольного протекания процессов в изолированных и неизолированных системах?

Отчёт о выполнении работы включает:

- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. При разложении 200 г карбоната кальция

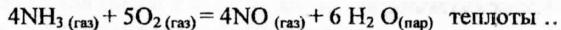


- 1) о затрачивается 177 кДж 2) о выделяется 177 кДж
3) о затрачивается 354 кДж 4) о выделяется 354 кДж

Ответ подтвердите расчётом и укажите, от каких факторов зависит величина теплового эффекта.

Вещество:	CaCO ₃	CaO	CO ₂ ;
Δ _f H°, кДж / моль:	- 1206	- 635	- 394.

2. При образовании 1 моль воды в соответствии с химической реакцией

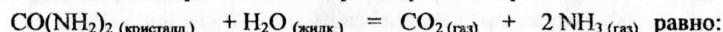


- 1) о затрачивается 1644 кДж 2) о выделяется 1644 кДж
3) о затрачивается 274 кДж 4) о выделяется 274 кДж

Ответ подтвердите расчётом.

Вещество:	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O;
Δ _f H°, кДж / моль:	- 46	0	- 94	- 242.

3. Изменение энергии Гиббса при гидролизе карбамида



- 1) о - 168 кДж 2) о 168 кДж 3) о - 295 кДж 4) о 295 кДж

Ответ подтвердите расчётом и укажите, в каком направлении (прямом или обратном) возможно его самопроизвольное протекание в стандартных изобарно-изотермических условиях.

Вещество:	CO(NH ₂) ₂	H ₂ O	CO ₂	NH ₃ ;
Δ _f H°, кДж / моль:	- 33	- 285	- 394	- 46;
S°, Дж / (моль · К):	105	70	214	193.

Литература: [1– §§ 5.1-5.4]; [2– гл. 9, §§ 56- 61]; [4].

Работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Цель работы

- Решить вопрос о возможности протекания и направленности химической реакции при стандартных условиях.
- Изучить факторы, влияющие на скорость химической реакции.
- Рассмотреть влияние внешних условий на смещение химического равновесия.

Теоретические сведения

В качестве критерия возможности протекания процесса в неизолированной термодинамической системе, характеризующейся постоянным давлением и температурой, выступает изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса): Δ_rG.

В соответствии со вторым законом термодинамики для самопроизвольно протекающих процессов Δ_rG уменьшается, т.о. условием самопроизвольного течения процесса является неравенство Δ_rG < 0. Для определения направления процесса в системе достаточно рассчитать эту величину:

$$\Delta_r G = \sum(v \cdot \Delta_f G) \text{ продуктов реакции} - \sum(v \cdot \Delta_f G) \text{ исходных веществ}, \quad (7.1)$$

где Δ_fG – потенциал образования соединения,
v – стехиометрический коэффициент в реакции.

Δ_rG можно рассчитывать не только через потенциалы образования, но и через энталпию образования (Δ_fH) и энтропию (S) соответствующих веществ. Расчет ведут по формуле

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S, \quad (7.2)$$

где Δ_rS = Σ(v · S) _{продукты реакции} - Σ(v · S) _{исходных веществ}; $\quad (7.3)$

$$\Delta_r H = \Sigma(v \cdot \Delta_f H) \text{ продуктов реакции} - \Sigma(v \cdot \Delta_f H) \text{ исходных веществ}; \quad (7.4)$$

T – температура, К.

Потенциал образования, энталпия образования, энтропия для стандартных условий обозначаются соответственно Δ_fG°₂₉₈, Δ_fH°₂₉₈, S°₂₉₈ (или кратко: ΔG°, ΔH°, S°) и даются в справочных таблицах.

Если окажется, что в данных условиях Δ_rG < 0, то возможно протекание процесса в прямом направлении, если же Δ_rG > 0, то в данных условиях возможен лишь обратный процесс, при Δ_rG, равном нулю система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Изменение энергии Гиббса отвечает на вопрос о принципиальной возможности или невозможности протекания процесса в данных условиях, но ничего не сообщает о скорости, с которой идет реакция. Скорость реакции изучает химическая кинетика.

- чем ближе металлы к началу ряда, т. е. чем отрицательнее значение его потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная активность его иона;

- каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей;

- все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (кроме HNO_3), стоящие правее – не обладают такой способностью.

Так как при любой окислительно-восстановительной реакции происходит переход электронов от восстановителя к окислителю, можно создать такие условия, при которых окислительная и восстановительная реакции будут протекать на разных участках поверхности. При этом электроны будут переходить от восстановителя к окислителю не непосредственно, а по проводнику электрического тока, т. е. энергия химической реакции будет превращена в электрическую энергию.

Устройства, которые применяются для преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются **гальваническими элементами** (рис. 9.1).

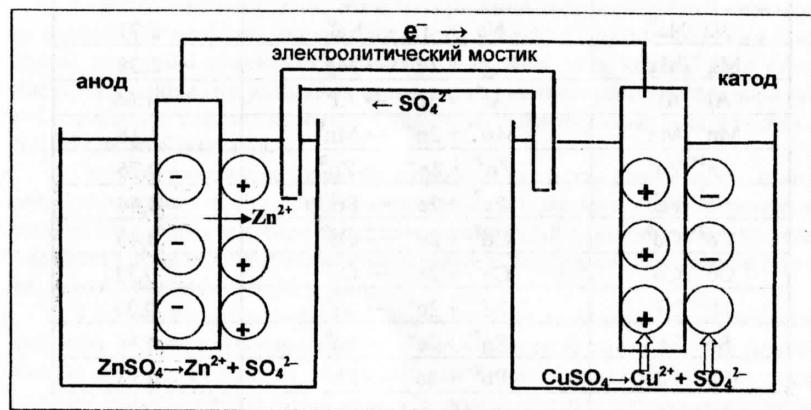


Рис. 9.1. Графическое изображение медно-цинкового гальванического элемента

Действие любого гальванического элемента основано на протекании в нем окислительно-восстановительной реакции. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух металлических электродов, погруженных в раствор электролита.

Процесс окисления протекает на более активном металле, его называют **анодом**; процесс восстановления – на менее активном, его называют **катодом**. Электроны при этом переходят от анода к катоду по внешней цепи, ионы движутся от катода к аноду в растворе и через электролитический мостик.

Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a$$

где E_k – потенциал катода; E_a – потенциал анода.

Подготовка к работе

Изучите теоретические вопросы и примеры решения типовых задач:

- сущность понятий: степень окисления, окислитель, восстановитель, процесс окисления, процесс восстановления;

- правила определения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций;

- электродные потенциалы, механизм возникновения и факторы, влияющие на их величину;

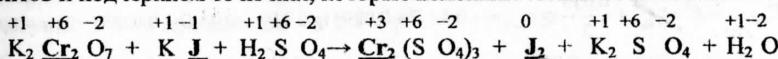
- ряд напряжений и основные закономерности, вытекающие из него;

- гальванические элементы – химические источники электрической энергии.

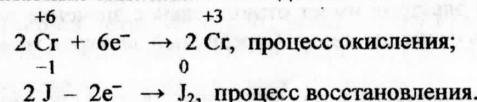
Типовые задачи

Задача 9.1. Правила расчёта коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций рассмотрим на примере взаимодействия дихромата калия с йодидом калия в кислой среде.

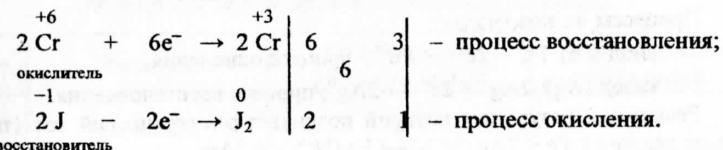
Решение. Запишем схему реакции, определим степени окисления всех элементов и подчеркнём те из них, которые изменили степени окисления:



Составим уравнения электронного баланса, в которых определим число электронов, принимаемых окислителем и отдаваемых восстановителем:

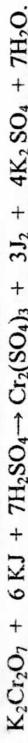


Кратное число отдаваемых и принимаемых электронов равно шести. Отсюда находим коэффициенты перед окислителем ($6:2=3$) и восстановителем ($2:2=1$) в уравнении реакции:



Уравниваем количества всех остаточных атомов по закону сохранения массы веществ в следующем порядке:

- количества атомов металла, не изменявших степень окисления (слева направо);
- ионы кислотных остатков среды (справа налево);
- количество ионов водорода.



Проверку правильности определения коэффициентов осуществляют путём подсчёта атомов кислорода — их должно быть равно слева и справа (в данной реакции: $35 = 35$).

Все металлы являются восстановителями. Они сравнительно легко отдают валентные электроны, так как имеют низкое значение потенциала ионизации.

Низшая степень окисления металлов равна нулю, они вступают в реакции с различными окислителями, при этом в полученных соединениях их ионы всегда имеют положительную степень окисления.

Задача 9.2. Гальванический элемент состоит из железного электрода, помещённого в раствор нитрата железа (II) с молярной концентрацией 0,01 моль/л и серебряного электрода, помещённого в раствор нитрата серебра с молярной концентрацией 1 моль/л. Запишите схему гальванического элемента, процессы на электродах и вычислите ЭДС.

Решение. Для определения функции электрода (анод — катод) следует рассчитать величины их электродных потенциалов по уравнению Нернста (9.1):

$$E_{Fe^{2+}/Fe^0} = E^0_{Fe^{2+}/Fe^0} + \frac{0,059}{2} \lg c_{Fe^{2+}} = -0,44 B + 0,0295 \lg 0,01 = -0,44 B + 0,0295 (-2) = -0,4695 B,$$

$$E_{Ag^+/Ag^0} = E^0_{Ag^+/Ag^0} + \frac{0,059}{1} \lg c_{Ag^+} = +0,80 B + 0,059 \lg 1,0 = +0,80 + 0,059 (0) = +0,80 B.$$

Железный электрод имеет отрицательное значение потенциала, поэтому будет выполнять функцию анода. Серебряный электрод менее активный, он будет катодом.

Схема гальванического элемента записывается следующим образом:



или



Процессы на электродах:

анод (Fe): $Fe^0 - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$; процесс окисления,

катод (Ag): $2Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag^0$; процесс восстановления.

Реакция, в результате которой возникает электрический ток (токообразующая реакция): $Fe + 2Ag(NO_3)_2 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + 2Ag$.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} = 0,80 \text{ В} - (-0,4695 \text{ В}) = 1,2695 \text{ В.}$$

Рабочее задание

Задание 1. Влияние реакции среды на окислительные свойства перманганата калия

Налейте в три пробирки 2-3 мл раствора перманганата калия $KMnO_4$ и добавьте в первую пробирку ~ 1 мл серной кислоты, во вторую ~ 1 мл щелочки KOH. Затем в каждую пробирку насыпьте на кончике шпателя несколько кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 . Как изменилась окраска растворов? В приведённых схемах окислительно-восстановительных реакций рассчитайте коэффициенты, укажите процесс (окисления или восстановления), окислитель, восстановитель.



В какой среде: кислой, нейтральной, щелочной — перманганат калия проявляет наиболее выраженные окислительные свойства?

Задание 2. Количественная характеристика электротехнической активности металлов

Для изучения возъёма для металла: активный металл цинк и неактивный металл медь. Поверхность цинкового электрода в растворе собственной соли $ZnSO_4$ заряжается отрицательно, так как в начальный момент времени протекает преимущественно процесс: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.

Поверхность медного электрода в растворе $CuSO_4$ заряжается положительно, так как в начальный момент времени идет преимущественно адсорбция ионов Cu^{2+} на поверхности металла.

Начертите в рабочей тетради табл. 9.2 и получите у преподавателя вариант рабочего задания. По уравнению Нернста (9.1) рассчитайте значение электродного потенциала для своего варианта. Величину E_{Me^{n+}/he^0} возьмите из табл. 9.1.

Таблица 9.2

Зависимость величины и знака электродного потенциала от природы электрода и концентрации раствора

Вариант	Электрод	Концентрация раствора, моль/л	Электродный потенциал, В
1	Zn/ZnSO ₄	0,01	
2		0,10	
3	Cu/CuSO ₄	0,01	
4		0,10	

Внесите в табл. 9.2 значения электродных потенциалов всех вариантов. Укажите, от каких факторов зависит значение электродного потенциала.

У какого металла, имеющего более отрицательное или более положительное значение электродного потенциала, выше восстановительная активность?

Задание 3. Измерение ЭДС гальванического элемента

Начертите в рабочей тетради табл. 9.3 и запишите значения стандартных электродных потенциалов (см. табл. 9.1).

Медный и цинковый электроды тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой, просушите фильтровальной бумагой и опустите в стаканы, наполненные соответственно растворами сульфата меди (0,1 моль/л) и сульфата цинка (0,1 моль/л).

Растворы соедините электролитическим мостиком, а электроды подключите к выводам измерительного прибора: катод – к «+», анод – к «-». Измерьте величину ЭДС и запишите в графу «Величина ЭДС экспериментальная» табл. 9.3.

Таблица 9.3

ЭДС медно-цинкового гальванического элемента

Электрод (полуэлемент)	Концентрация электролита, моль/л	Стандартный электродный потенциал, В	Величина электродного потенциала, В	Величина ЭДС	
				теоретическая	экспериментальная
Zn ZnSO ₄	0,1				
Cu CuSO ₄	0,1				

Рассчитайте величину ЭДС (величина ЭДС теоретическая), и внесите значение в табл. 9.3.

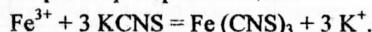
Запишите схему и процессы на электродах медно-цинкового гальванического элемента.

Сравните теоретическое и экспериментальное значения ЭДС медно-цинкового гальванического элемента.

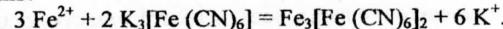
Задание 4. Действие разбавленных кислот на металлы

В две пробирки налейте по 1–2 мл разбавленной соляной, и в две – разбавленной азотной кислоты. В пробирки опустите по кусочку железа и меди. Если реакции не идут, растворы осторожно подогрейте на спиртовке.

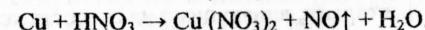
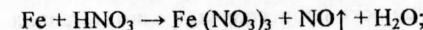
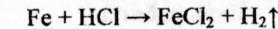
Чтобы определить степень окисления полученного в результате реакции железа, содержимое пробирок, в которые оно помещено, разделите на две части. К одной из них добавьте 1–2 капли роданида железа KCNS, который в присутствии Fe³⁺ окрашивает раствор в красный цвет:



К другой части добавьте 1–2 капли красной кровяной соли K₃[Fe(CN)₆], которая при наличии в растворе ионов Fe²⁺ образует осадок темно-синего цвета – турбулеву синь:



Запишите схемы происходящих окислительно-восстановительных реакций и рассчитайте коэффициенты методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления. Обратите внимание на то, какой ион является окислителем в соляной кислоте, и какой – в азотной.



Ориентируясь на значения стандартных электродных потенциалов (табл. 9.1), объясните, почему медь не растворяется в разбавленной соляной кислоте, а в азотной растворяется и почему железо растворяется в обеих кислотах.

Выводы

1. Составьте и запишите правило, по которому можно установить, какой металл будет восстановителем, а ион какого металла – окислителем в системе, содержащей две окислительно-восстановительные пары.

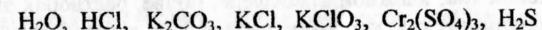
2. Объясните, почему водные растворы кислот и солей снижают долговечность металлических конструкций.

Отчёт о выполнении работы включает:

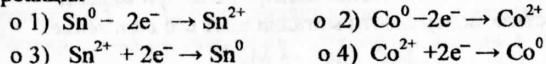
- оформление рабочих заданий;
- выполнение задания для самостоятельной работы;
- тестовую контрольную работу.

Задание для самостоятельной работы

1. Вычислите степени окисления всех элементов в соединениях:



2. При работе гальванического элемента, состоящего из кобальтового и оловянного электродов, помещённых в 0,1 М растворы своих солей, на аноде протекает реакция



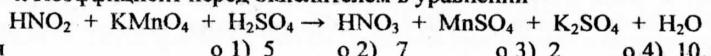
Ответ подтвердите, вычислив значения электродных потенциалов, величину ЭДС и составив схему процессов на аноде и катоде. Запишите токообразующую реакцию.

3. Наибольшую величину ЭДС в стандартных условиях будет иметь гальванический элемент, составленный

о 1) из Ag и Cu о 2) из Al и Ag о 3) из Fe и Al о 4) из Ni и Fe.

Правильность ответа подтвердите расчётом.

4. Коэффициент перед окислителем в уравнении



равен
Определите степени окисления всех веществ, участвующих в реакции, напишите уравнения процессов окисления и восстановления и рассчитайте коэффициенты в данной реакции.

Литература: [1– §§ 9.1–9.3]; [2– гл. 15, §§ 100–104]; [3].

Работа 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Цель работы

- Разобраться в сущности процессов коррозии металлов.
- Ознакомиться с факторами, влияющими на скорость коррозии.
- Рассмотреть важнейшие методы защиты металлов от коррозии.
- Усвоить суть процесса электролиза.

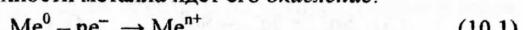
Теоретические сведения

Коррозией называется самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате взаимодействия их с агрессивной окружающей средой. Данный процесс протекает *самопроизвольно* ($\Delta G_{\text{коррозии}} < 0$), причиной чего является термодинамическая неустойчивость металлов. В результате коррозии металл окисляется, окислитель в окружающей среде восстанавливается.

По механизму протекания процесса различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*. Сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды, в результате электроны от металла переходят к окислителю. Процесс окисления и восстановления происходит на одних и тех же участках поверхности металла. Коррозия по химическому механизму протекает в неэлектропроводящих средах: атмосфере сухих газов, растворах незелектролитов.

Коррозия по *электрохимическому механизму* протекает в средах, проводящих электрический ток: влажной атмосфере, почве, растворах электролитов. Сущность электрохимической коррозии сводится к возникновению и работе коррозионных (короткозамкнутых гальванических) элементов. При этом процессы окисления и восстановления идут на различных участках поверхности металла, что сопровождается движением электронов внутри металла.

На *анодных* участках поверхности металла идет его *окисление*:



где Me^0 – металл в виде простого вещества;

Me^{n+} – металл в окисленном состоянии;

на *катодных* – *восстановление* окислителя:



где Ox – молекула (например, O_2) или ион (например, H^+) окислителя;

Red – частица окислителя в восстановленной форме.

Катодный процесс чаще всего сводится в *нейтральной и щелочной среде* к восстановлению кислорода, растворенного в воде:



и в *кислой среде* к восстановлению ионов водорода:



или кислорода:



На скорость коррозии влияют как внутренние факторы (неоднородность сплава по химическому и фазовому составам, дефекты кристаллической решетки, наличие примесей и др.), так и внешние (реакция среды, наличие ионов – активаторов коррозии, агрессивных газов и др.).

Многообразные методы защиты от коррозии, по сути их действия, делятся на четыре группы:

- легирование металлов;
- защитные покрытия;
- электрохимическая защита;
- изменение свойств коррозионной среды.

Электролизом называют совокупность процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита ($\Delta G_{\text{электролиза}} > 0$).

Аналогично процессам в гальваническом элементе и при электрохимической коррозии металла, при электролизе на катоде происходит процесс восстановления, на аноде – процесс окисления.

При наличии нескольких окислителей и восстановителей на катоде первым восстанавливается тот окислитель, потенциал которого наиболее положительный; на аноде первым окисляется тот восстановитель, потенциал которого более отрицательный.

Рассматривая электролиз водных растворов, необходимо учитывать, что молекулы воды также могут участвовать в процессе электрохимического восстановления и окисления.

При прохождении электрического тока изменяются потенциалы электродов электролизера, то есть возникает *электродная поляризация*. Различают катодную поляризацию – смещение потенциала катода в более отрицательную область, и анодную – смещение потенциала анода в более положительную область. Решая вопрос о последовательности процессов, протекающих на катоде и аноде при электролизе, необходимо учитывать как величину потенциалов этих процессов, так и поляризацию.

Процессы, протекающие на аноде, зависят не только от состава электролита, но и от материала анода. Различают электролиз с *инертным анодом* и *активным анодом*.