

Министерство науки и высшего образования РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени С.М. Кирова»

Кафедра химии

ХИМИЯ

Определение эквивалента металла, концентрации раствора и скорости химической реакции

Методические указания
к выполнению
лабораторных работ по дисциплинам «Химия», «Общая химия» и
«Общая и неорганическая химия»
для студентов бакалавриата очного и заочного обучения

Санкт-Петербург
2021

Рассмотрены и рекомендованы к изданию
учебно-методической комиссией Ученого Совета Санкт-Петербургского
государственного лесотехнического университета имени С.М.Кирова
2021 года.

С о с т а в и т е л ь:
доктор химических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы РФ, заслуженный профессор СПбГЛТУ
Е. В. Школьников

Р е ц е н з е н т
кафедра химии СПб ГЛТУ

ХИМИЯ. Определение эквивалента металла, концентрации раствора и скорости химической реакции : методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Общая химия», «Химия», «Общая и неорганическая химия» по всем направлениям бакалавриата очного и заочного обучения
/ сост.: Е.В.Школьников, – СПб.: СПбГЛТУ, 2021. – 32 с.

Методические указания составлены с целью оказания помощи студентам при выполнении трех лабораторных работ и контрольных заданий по общей химии.

Темплан 2021 г. Изд.№

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА МЕТАЛЛА

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Основные понятия стехиометрии

Стехиометрия — раздел химии, в котором изучаются количественные соотношения химических элементов в веществах и веществ в химических реакциях. Основой для стехиометрических расчетов по химическим формулам и уравнениям является **атомная масса** химических элементов, которая определяется в атомных единицах массы (а.е.м.), равных 1/12 массы атома изотопа углерода ^{12}C . В системе СИ значение а.е.м. составляет $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг. В химических расчетах в качестве основной единицы количества вещества используется **моль** — количество вещества, содержащего столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов, электронов и т.д.), сколько содержится атомов в углероде-12 (^{12}C) массой 0,012 кг (точно). Число структурных единиц, содержащихся в 1 моль(моле) любого вещества, называется **числом Авогадро** ($N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Количественный подход к изучению химических процессов показал, что вещества вступают в химическое взаимодействие в определенных массовых соотношениях. Это привело к введению такого важного понятия как «эквивалент» (Г.Кавендиш, 1767), т.е. равноценное количество, соединительный вес или пай. Дж. Дальтон одним из первых вычислил соединительные веса ряда элементов, принимая соединительный вес водорода за единицу. Учение о химическом эквиваленте развивали в XVIII-XIX веках И.Рихтер, У.Волластон, Й.Берцелиус, М.Фарадей и позднее другие ученые. Приведем современные формулировки химического эквивалента.

Эквивалент химический (э.х.) – условная частица, в целое число раз меньшая (или равная) соответствующей ей формульной единицы (ф.е.)- атома, молекулы, иона, радикала и др. В одной ф.е. вещества может содержаться n э.х. этого вещества ($n \geq 1$). Значения эквивалентного числа n зависят от химической реакции, в которой данное вещество участвует. В реакциях обмена значения n определяются стехиометрией реакции, а в реакциях окисления- восстановления - числом электронов, которые принимает одна ф.е. окислителя Ox или отдает одна ф.е. восстановителя Red . Молярную массу эквивалента вещества V можно найти делением молярной массы $M(V)$ вещества на его эквивалентное число в химической реакции согласно формуле

$$M_э(V) = M(V) / n(V) \quad (1)$$

При этом всегда $M_э(V) \leq M(V)$ [1–3].

Автором настоящего пособия предлагаются следующие формулировки:

эквивалент химический Э (на микроуровне) – атом, молекула, ион, формульная единица или условная часть их, которая присоединяет, замещает или отдает один протон p^+ или OH^- - ион в кислотно-основных реакциях, соответствует переносимому единичному заряду в реакциях ионного обмена или одному электрону e^- в окислительно-восстановительных процессах.

Кратко в обобщенном виде: **эквивалент химический Э** – реальная или условная частица, соответствующая в химических процессах обмену или передаче единичного электрического заряда (фактического в ионных соединениях и условного в других).

Моль химических эквивалентов, или молярная масса эквивалента $M_э$ (г/моль Э, или г/моль экв) содержит число Авогадро N_A химических эквивалентов Э (на микроуровне) с массой $m_э$ и определяется формулой

$$M_э = M \cdot f_э = m_э \cdot N_A \cdot (a.e.m.) \leq M, \quad (2)$$

где M – **молярная масса** чистого индивидуального вещества (г/моль), $f_э$ – доля частицы, составляющая эквивалент, или **фактор эквивалентности**, равный $1/n$ ($1, 1/2, 1/3 \dots$) для рассматриваемой реакции.

Химический эквивалент элемента – атом или условная часть атома, соответствующая в химических процессах обмениваемому, отдаваемому или принимаемому единичному заряду (фактическому или условному). Эквивалентная масса элемента на микроуровне равна атомной массе элемента, деленной на модуль степени окисления его в образующемся продукте химического процесса или умноженной на фактор эквивалентности ($A \cdot f_э$) элемента в данном химическом процессе.

Эквивалентные массы элементов H, O, Ca, Si равны соответственно $A/1 = 1.008 \approx 1$, $A/2 = 8$, $A/2 = 20$, $A/4 = 7$ (а.е.м.) на микроуровне или те же численные значения $M_э$ в г/моль экв на макроуровне. Эквивалентные массы элемента в соединениях с различной степенью окисления имеют соответственно различающиеся значения (у железа $A/2$ и $A/3$ при образовании соединений FeO и Fe_2O_3).

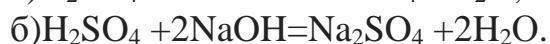
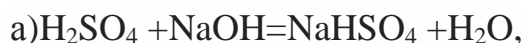
Пример 1. Определить эквивалентные числа азота.

Решение. Азот может иметь степени окисления $-3, -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5$. Следовательно, атомарный азот (N) может иметь эквивалентные числа 1, 2, 3, 4, 5, а молекулярный азот (N_2), соответственно, 2, 4, 6, 8, 10. Эквивалентное число атомарного азота в аммиаке NH_3 равно 3, а в оксиде N_2O_5 равно 5.

Пример 2. Определить характерные эквивалентное число и фактор эквивалентности ионного соединения $Al_2(SO_4)_3$.

Решение. Сульфат алюминия состоит из ионов и диссоциирует в расплаве и в водном растворе по уравнению $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$. Абсолютная величина суммы зарядов двух положительных ионов алюминия или трех отрицательных сульфат-ионов равна 6. Следовательно, единичному электрическому заряду соответствует $1/6$ ф.е. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, фактор эквивалентности f_3 сульфата алюминия равен $1/6$, а эквивалентное число $n = 6$. Отметим, что определяемое по формуле соединения число эквивалентности является характерным или ожидаемым, так как не связано с химической реакцией.

Пример 3. Определить фактор эквивалентности f_3 и молярную массу эквивалента M_3 серной кислоты в реакциях:



Решение. В обменной реакции (а) неполной нейтрализации 1 ф.е. H_2SO_4 реагирует с 1 ф.е. (1 эквивалентом) NaOH , следовательно, эквивалентное число серной кислоты $n = 1$, $f_3 = 1/n = 1$, $M_3 = M \cdot f_3 = 98$ г/моль экв. В реакции (б) полного обмена 1 ф.е. H_2SO_4 реагирует с 2 ф.е. (2 эквивалентами) NaOH , следовательно, эквивалентное число серной кислоты $n = 2$, $f_3 = 1/n = 1/2$, $M_3 = M \cdot f_3 = 49$ г/моль экв.

Если в реакции участвуют газы, то в эксперименте удобнее измерять их объемы и для пересчета объема в количество вещества ν использовать уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$pV = \nu R T, \quad (3)$$

где p — давление; V — объем; ν — число моль (молей); R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура газа. Молярный объем эквивалента V_3 (эквивалентный объем) индивидуального газообразного вещества всегда в n раз меньше молярного объема V_M этого вещества при тех же температуре и давлении.

При нормальных условиях ($T = 273,15 \text{ К}$, $p = 101325 \text{ Па}$) эквивалентный объем идеального однокомпонентного газа равен $V_3(\text{н.у.}) = 22,414/n = 22,414 \cdot f_3$ (л/моль экв) для рассматриваемой реакции. Эквивалентный объем водорода (фтора, хлора) и кислорода при н.у. равен соответственно 11,2 и 5,6 л/моль экв.

Таким образом, химический эквивалент может быть охарактеризован молярной массой M_3 (г/моль экв), молярным объемом V_3 (л/моль экв при н.у.) и количеством вещества $1/n$ моль.

2. Закон эквивалентов

В 1792-1794 гг. немецкий химик И. Рихтер впервые дал частную формулировку **закона эквивалентов**(соединительных паев) для нейтрализации кислоты основанием:

если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными количествами двух или большего числа оснований, то количества оснований эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты.

В более общей форме закон эквивалентных соотношений сформулировал английский физико-химик У. Волластон в 1804-1807 гг.

Современная формулировка **закона эквивалентов**:

элементы и соединения реагируют между собой, а также замещают друг друга в химических реакциях в определенных количествах, прямо пропорциональных их эквивалентам.

Или: *массы реагирующих индивидуальных веществ и образующихся продуктов относятся между собой как их молярные эквивалентные массы.*

Для реакции $A + B = C + D$ имеем:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{Mэ(A)}{Mэ(B)} = \frac{m(C)}{m(D)} = \frac{Mэ(C)}{Mэ(D)}, \quad \frac{m(B)}{m(C)} = \frac{Mэ(B)}{Mэ(C)} = \frac{m(A)}{m(D)} = \frac{Mэ(A)}{Mэ(D)}. \quad (4)$$

Переставляя места средних членов в пропорциях(1.4), получаем *общую формулу закона эквивалентов*

$$n_э(A) = n_э(B) = n_э(C) = n_э(D), \quad (5)$$

где $n_э(A)$, $n_э(B)$, $n_э(C)$, $n_э(D)$ – числа (моль) эквивалентов веществ А, В, С и D.

Рассмотрим *частные формулы* закона эквивалентов, эффективные при решении задач и расчетах материальных балансов в химических и химико-технологических процессах.

Для реакций между индивидуальными газами А и В закон эквивалентов формулируется так:

объемы газов, реагирующих между собой без остатка в изобарно-изотермических условиях, пропорциональны их эквивалентным объемам в тех же условиях. Соответственно имеем пропорцию

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{Vэ(A)}{Vэ(B)} \quad \text{или} \quad \frac{V(A)}{Vэ(A)} = \frac{V(B)}{Vэ(B)} \quad (6)$$

и равенство чисел эквивалентов $n_э(A) = n_э(B)$, см. общую формулу (1.5).

Для реакций между индивидуальным твердым (жидким) веществом А и однокомпонентным газом В закону эквивалентов соответствует формула

$$\frac{m(A)}{Mэ(B)} = \frac{V(B)}{Vэ(B)}. \quad (7)$$

Закон эквивалентов для реакций между индивидуальным твердым (жидким) веществом А и раствором вещества В описывается формулой

$$\frac{m(A)}{Mэ(B)} = C_э(B) \cdot V(p), \quad \text{или} \quad n_э(A) = n_э(B) \quad (8)$$

где $C_3(B)$ –молярная концентрация эквивалента растворенного вещества В ($1/n$ моль/л, или моль экв/л), $V(p)$ –объем раствора, л.

Для реакций между раствором 1 вещества А и раствором 2 вещества В закон эквивалентов используется в форме

$$C_3(A) \cdot V_1(p) = C_3(B) \cdot V_2(p), \text{ или } C(1/n_1 A) \cdot V_1(p) = C(1/n_2 B) \cdot V_2(p), \quad (9)$$

где $C(1/n_1 A)$ и $C(1/n_2 B)$ –молярная концентрация эквивалента А в растворе 1 и соответственно В в растворе 2. Эквивалентное соотношение (9), имеющее также форму

$$N_1 V_1 = N_2 V_2, \quad (9^*)$$

где N_1 и N_2 –нормальности растворов соответственно 1 и 2, является частной формой соотношения (5) и широко используется в аналитической химии(титриметрический анализ)для определения точки эквивалентности.

Частной формулой закона эквивалентов для индивидуальных твердых или жидких реагентов являются и соотношения (4).

3. Эквиваленты химических соединений

Для определения эквивалентных масс сложных веществ следует учитывать химические реакции и использовать **общую формулу закона эквивалентов** :

числа эквивалентов реагирующих веществ равны,

а также приведенные ниже правила и формулы.

Например, в реакции $2Na + 0.5O_2 = Na_2O$ два эквивалента кислорода $\frac{1}{2} O$ согласно общей формуле закона эквивалентов(1.5) реагируют с 2 эквивалентами натрия с образованием 2 эквивалентов ионного оксида . Следовательно $n(Na) = 1$, $n(2 Na) = 2$, $n(Na_2O) = 2$, $m_3(O) = A/2=8$, $m_3(Na) = A/1= 23$, $m_3(Na_2O) = M_r/2 = 31$.

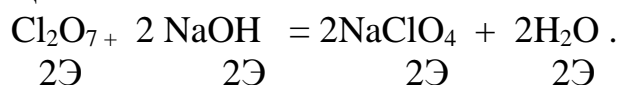
Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 ионного оксида A_xO_y (степень окисления кислорода в оксиде -2) равна молекулярной(формульной) или молярной массе оксида A_xO_y , деленной на удвоенное число атомов кислорода ($2y$) в химической формуле оксида активного металла(Li – Cs, Mg –Ba, La).

При этом выполняется правило: *эквивалентная масса ионного оксида равна сумме эквивалентных масс элемента и кислорода.*

Например, $m_3(Na_2O) = m_3(Na) + m_3(O) = 23 + 8 = 31$.

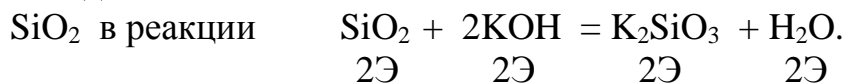
Эквивалентную массу молекулярного и полимерного оксида с преимущественно ковалентными связями определяют применительно к конкретной химической реакции, используя равенство чисел эквивалентов исходных и образующихся веществ.

Пример 4. Определить эквивалентную массу m_3 молекулярного оксида Cl_2O_7 в реакции



В соответствии с общей формулой закона эквивалентов (1.5) два эквивалента NaOH ($f_3=1$) реагируют с двумя эквивалентами Cl_2O_7 . Отсюда $f_3(\text{Cl}_2\text{O}_7) = 1/2$ и $m_3(\text{Cl}_2\text{O}_7) = M_r \cdot f_3 = 183/2 = 91,5$

Пример 5. Определить молярную массу эквивалента M_3 полимерного оксида

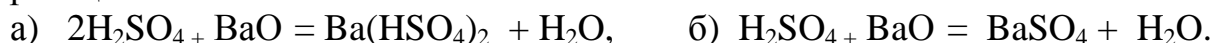


В соответствии с общей формулой закона эквивалентов (5) два эквивалента

KOH ($f_3=1$) реагируют с двумя эквивалентами SiO_2 . Отсюда $f_3(\text{SiO}_2) = 1/2$ и $M_3(\text{SiO}_2) = M \cdot f_3 = 60,08/2 = 30,04$ г/ моль экв.

Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 кислоты H_xAn равна молекулярной(формульной) или молярной массе кислоты, деленной на число замещаемых в реакции ионов(атомов)водорода в молекуле (формульной единице), или основность кислоты.

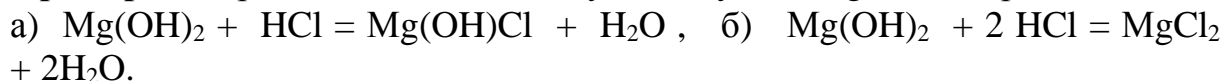
Пример 6. Определить эквивалентную массу m_3 серной кислоты в реакциях



Решение. Так как в реакции (а) замещается один катион водорода в ф.е. H_2SO_4 , $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r/1 = 98$. В реакции(б) замещаются два катиона водорода в ф.е. H_2SO_4 , поэтому $m_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_r/2 = 49$. Такие же результаты получаем, исходя из общей формулы (1.5): одна ф.е. ионного оксида BaO содержит 2 эквивалента Э и взаимодействует в реакциях (а) и (б) с 2 эквивалентами H_2SO_4 , фактор эквивалентности H_2SO_4 равен соответственно 1 и 1/2.

Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 основания $\text{Kt}(\text{OH})_x$ равна формульной или молярной массе основания, деленной на число замещаемых в реакции гидроксид- ионов OH в формульной единице, или кислотность основания.

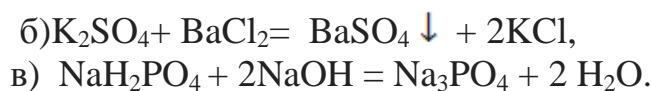
Пример 7. Определить эквивалентную массу m_3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в реакциях



Решение. Так как в реакции (а) замещается один гидроксид-ион в ф.е. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $m_3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = M_r/1 = 58,3$. В реакции(б) замещаются два OH⁻ иона в ф.е. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поэтому $m_3 \text{Mg}(\text{OH})_2 = M_r/2 = 29,15$.

Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 ионной соли Kt_xAn_y равна формульной или молярной массе соли, деленной на модуль обмениваемого или замещаемого в реакции заряда катионов или анионов.

Пример 8. Определить молярную массу эквивалентов солей CuCl_2 , K_2SO_4 и NaH_2PO_4 в реакциях: а) $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{Cu} \downarrow$,



Решение. а) Единичному электрическому заряду при замещении катиона Cu^{2+} цинком соответствует $1/2$ ф.е CuCl_2 , фактор эквивалентности f_3 соли равен $1/2$, а молярная масса эквивалента $M_3(\text{CuCl}_2) = M/2 = 134,5/2 = 67,25$ г/моль экв. Или $m_3(\text{CuCl}_2) = m_3(\text{Cu}^{2+} + m_3(\text{Cl}^-) = 31,75 + 35,5 = 67,25$. При этом выполняется правило: *эквивалентная масса ионной соли равна сумме эквивалентных масс катиона и аниона.*

б) Единичному электрическому заряду при обмене двух катионов K^+ на один двухзарядный катион Ba^{2+} соответствует $1/2$ ф.е K_2SO_4 , фактор эквивалентности f_3 соли равен $1/2$, а молярная масса эквивалента

$$M_3(\text{K}_2\text{SO}_4) = M/2 = 174/2 = 87 \text{ г/моль экв.}$$

в) Одна ф.е. соли NaH_2PO_4 реагирует с двумя ф.е. NaOH ($f_3=1$), следовательно, число эквивалентности NaH_2PO_4 в данной реакции составляет 2, а $f_3=1/2$. Таким образом, молярная масса эквивалента NaH_2PO_4 будет равна $120/2 = 60$ г/моль.

4. Эквиваленты окислителя и восстановителя

Химический эквивалент окислителя Ox (восстановителя Red) – атом, молекула, ион, формульная единица или условная часть их, которая принимает (отдает) один электрон e^- или соответствует одному передаваемому электрону в окислительно-восстановительных процессах.

Например, в процессах восстановления а) $\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$,

б) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$,

в) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

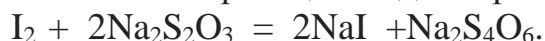
в сильнощелочной(а), слабощелочной(б) и кислой(в) средах эквивалент иона MnO_4^- представляет собой соответственно 1, $1/3$ и $1/5$ условную часть MnO_4^- .

Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 **окислителя** равна молекулярной (атомной, формульной) или молярной массе окислителя, деленной на число принимаемых электронов одной частицей или формульной единицей окислителя в процессе восстановления.

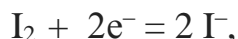
В приведенных выше процессах восстановления иона MnO_4^- эквивалентная масса $m_3(\text{MnO}_4^-)$ равна соответственно $158/1$, $158/3$ и $158/5$.

Эквивалентная масса m_3 (на микроуровне) или молярная масса эквивалента M_3 **восстановителя** равна молекулярной (атомной, формульной) или молярной массе восстановителя, деленной на число отдаваемых электронов одной частицей или формульной единицей восстановителя в процессе окисления.

Пример 9. Определить молярную массу эквивалентов M_3 окислителя и восстановителя в основной реакции иодометрии



Решение. Молекула окислителя I_2 восстанавливается в процессе



а восстановитель (тиосульфат-ион) окисляется в процессе



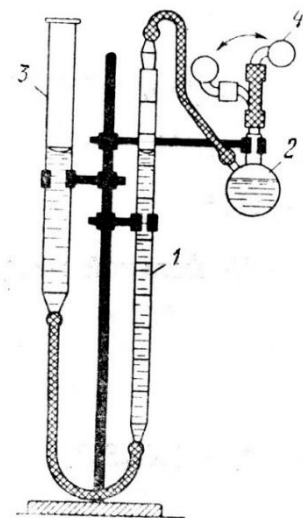
Молярные массы эквивалентов M_3 равны $2A/2=126,9$ г/моль экв и $2M/2 =158,1$ г/моль экв соответственно для элементарного йода I_2 и тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование и реактивы: прибор для определения эквивалента, барометр, термометр, навески металла, раствор серной кислоты.

Цель работы– определение химического эквивалента металла волюмометрическим методом.

Прибор для определения эквивалента металла [4] изображен на рисунке и состоит из бюретки 1 на 50 мл, круглодонной колбы 2 на 50 мл со шлифом №14, уравнивающей открытой стеклянной трубки 3 на 100 мл и Г-образной колбочки 4 на 10 мл.



Прибор для определения эквивалента металла.

1–измерительная бюретка, 2– круглодонная колба со шлифом, 3–уравнивающая трубка, 4 – Г-образная колбочка.

Бюретки 1 и 3 закреплены вертикально в штативе, соединены резиновой трубкой и наполовину заполнены водой. Бюретка 1 соединена с боковым отростком круглодонной колбы 2 резиновой трубкой. В круглодонной колбочке 2 находится 30-40мл разбавленной серной кислоты, используемой неоднократно.

Г-образная колбочка 4 соединена с круглодонной колбой 2 гибкой резиновой трубкой (диаметр 16 мм) со шлифом № 14.

Выполнение работы

Преподаватель выдает студентам навеску m металла, способную вытеснить из кислоты до 25 мл водорода. Студенты снимают Г-образную колбочку 4(см. рисунок), ослабляют пружинный зажим лапки держателя

бюретки 3, поднимают бюретку вверх и закрепляют ее в таком положении, чтобы уровень воды (нижний край мениска) в бюретке 1 оказался на нулевом делении и соответствовал уровню воды в трубке 3, расположенной близко и параллельно бюретке 1. В сухую Г-образную колбочку 4, используя сухую воронку, помещают навеску (все кусочки или гранулы) металла и записывают общую массу металла. Затем колбочку с навеской металла осторожно соединяют с помощью гибкой трубки и шлифа с круглодонной колбой 2, как показано на рисунке.

До проведения реакции металла с кислотой прибор проверяют на герметичность. Для этого опускают уравнительную трубку 3 вниз на 15–20 см. Уровень воды в бюретке 1 несколько снизится и останется без изменения, если прибор герметичен. При возвращении трубки 3 на прежнее место уровень воды в бюретке 1 должен быть на том же делении.

Убедившись в герметичности прибора и придерживая шлиф, наклоняют Г-образную колбочку 4 таким образом, чтобы вся навеска металла упала в колбу 2 с кислотой. Водород, образующийся в результате реакции металла с кислотой, вытесняет воду из бюретки 1 в трубку 3, которую следует, ослабив зажим, опускать вниз вслед за понижающимся уровнем воды в бюретке 1. Когда прекратится понижение уровня воды в бюретке и реакционная колба охладится (через 3–4 мин) до комнатной температуры, приводят уровни воды в бюретке и соединенной с ней трубкой 3 к одинаковой высоте и измеряют по нижнему краю мениска в бюретке 1 объем выделившегося водорода V с точностью 0.1 мл.

Объем выделившегося водорода приводят к нормальным условиям, используя объединенный газовый закон и учитывая, что давление водорода в бюретке равно разности между атмосферным давлением p и давлением насыщенного водяного пара h при температуре t опыта:

$$V_0 = \frac{V(p-h) \cdot 273,15}{(t+273,15) \cdot 101,3}, \quad (10)$$

где V_0 – объем (мл) выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям (н.у.). Затем по частной формуле (7) закона эквивалентов находят экспериментальное значение молярной массы эквивалента металла

$$M_3 = \frac{11200 \cdot m}{V_0}, \quad (11)$$

где 11200 мл/ моль экв – эквивалентный объем водорода при н.у., m – масса металла (г).

Если полученный результат приемлемый, вычисляют относительную погрешность определения эквивалентной массы металла (названного преподавателем) в процентах по формуле

$$\frac{\Delta M_3}{M_3} = \frac{(M_3 - M_3^T) \cdot 100}{M_3^T} \%, \quad (12)$$

где M_3^T – теоретическое значение молярной массы эквивалента металла, полученное делением молярной массы элементного металла на число

электронов, отдаваемых его атомом в процессе замещения катионов водорода кислоты.

Кроме того, рассчитывают с использованием закона эквивалентов массу 100%-ной серной кислоты, израсходованной в реакции с навеской металла.

Результаты измерений и расчетов представляют в таблице.

Измеряемая величина	Единица измерения
Масса металла(навеска) m	г
Объем вытесненного водорода при условиях опыта V	мл
Объем вытесненного водорода при нормальных условиях V_0	мл
Температура опыта t	$^{\circ}\text{C}$
Атмосферное давление p	кПа
Давление насыщенного водяного пара h при температуре t	кПа
Молярная масса эквивалента металла $M_{\text{э}}$, найденная экспериментально	г/моль экв
Молярная масса эквивалента металла $M_{\text{э}}^T$ теоретическая	г/моль экв
Относительная погрешность определения $\Delta M_{\text{э}}/M_{\text{э}}$	%
Масса 100%-ной серной кислоты, израсходованной в реакции с m граммами металла	г

Требования к отчету. Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, рисунок прибора, расчеты, заполненную таблицу и вывод.

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Понятие химического эквивалента(микро- и макроуровень).
2. Общая и частные формулы закона эквивалентов.
3. Как определить эквивалентную массу оксида A_xO_y если известна эквивалентная масса элемента A ?
4. Найти эквивалентный объем кислорода при температуре 30°C и давлении 102 кПа.
5. При восстановлении 2,17 г оксида марганца алюминием получили 1.70 г оксида алюминия. Найти эквивалентную массу марганца в оксиде.
6. Найти эквивалентную массу ортофосфорной кислоты, если для нейтрализации 9,8 г её 10%-ного раствора израсходовано 1,68 г КОН.
7. Определить эквивалентную массу металла, если хлор, выделившийся при действии концентрированной соляной кислоты на 3,59 г PbO_2 ($f_{\text{экв}}=1/2$), образует с этим металлом 1,59 г хлорида. Определить атомную массу металла, кислотно-основные свойства его оксидов, если степень окисления металла в хлориде равна +3.

Лабораторная работа № 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА КИСЛОТЫ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Способы выражения концентрации раствора

Концентрация i - компонента раствора – это количество растворенного i -компонента в определенном количестве раствора или растворителя.

Наиболее часто применяемые способы выражения концентрации: *массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльная концентрация, молярная доля, объемная доля, титр.*

Массовая доля w_i (в долях единицы или процентах) – отношение массы m_i растворенного i -компонента к общей массе раствора, определяется по формулам

$$w_i = m_i / \sum m_i \text{ или } w_i = 100 m_i / \sum m_i (\%). \quad (13)$$

Сумма массовых долей равна 1 или 100%.

Молярная концентрация $C_{M,i}$ – количество вещества n_i (моль) растворенного i -компонента в одном литре раствора, определяется по формуле

$$C_{M,i} = n_i / V = m_i / (M_i \cdot V), \text{ моль/л,} \quad (14)$$

где V – объем раствора, л; M_i – молярная масса i -компонента, г/моль.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) $C_{N,i}$ – количество вещества n_i (моль эквивалентов) растворенного i -компонента в одном литре раствора, определяется по формуле

$$C_{N,i} = n_i / V = m_i / (M_i \cdot f_i \cdot V), \text{ моль экв /л,} \quad (15)$$

где f_i – фактор эквивалентности i -компонента в химическом процессе.

Моляльная концентрация (моляльность) $c_{m,i}$ – количество вещества n_i (моль) растворенного i -компонента в одном килограмме растворителя, определяется по формуле

$$c_{m,i} = n_i / m_A = m_i / (M_i \cdot m_A), \text{ моль/кг} \quad (16)$$

где m_A – масса растворителя А, кг.

Молярная доля x_i (в долях единицы или процентах) – отношение количества вещества n_i (моль) растворенного i -компонента к суммарному количеству вещества всех компонентов раствора (моль), определяется по формулам

$$x_i = n_i / \sum n_i \text{ или } x_i = 100 n_i / \sum n_i, \%. \quad (17)$$

Сумма молярных долей равна 1 или 100%.

Объемная доля φ_i (в долях единицы или процентах) – отношение объема растворенного i -компонента к общему объему раствора, определяется по формулам

$$\varphi_i = V_i / \sum V_i \text{ или } \varphi_i = 100 V_i / \sum V_i, \% . \quad (18)$$

Сумма объемных долей равна 1 или 100%.

Титр T_i – масса m_i (г) растворенного i -компонента в одном мл (см^3) раствора, определяется по формуле

$$T_i = m_i / V, \text{ г/мл}, \quad (19)$$

где V – объем раствора, мл.

2. Расчет концентрации растворов

В таблице(см. ниже) приведены формулы, используемые для расчета концентрации растворов.

Формулы для расчета концентрации растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	$W, \%$	$C_{M,i}$	$C_{N,i}$	T_i
Массовая доля w_i , %	$\frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\%$	$\frac{C_{M,i}}{10\rho} \cdot M_i$	$\frac{C_{N,i}}{10\rho} \cdot M_i \cdot f_i$	$\frac{T_i \cdot 100}{\rho}$
Молярная концентрация $C_{M,i}$, моль/л	$\frac{10w_i\rho}{M_i}$	$\frac{m_i}{V \cdot M_i}$	$C_{N,i} \cdot f_i$	$\frac{T_i}{M_i} \cdot 1000$
Молярная концентрация эквивалента $C_{N,i}$, моль экв/л	$\frac{10w_i\rho}{M_i \cdot f_i}$	$\frac{C_{M,i}}{f_i}$	$\frac{m_i}{V \cdot M_i \cdot f_i}$	$\frac{T_i}{M_i \cdot f_i} \cdot 1000$
Титр T_i , г/мл	$\frac{w_i\rho}{100}$	$\frac{C_{M,i}}{1000} \cdot M_i$	$\frac{C_{N,i}}{1000} \cdot M_i \cdot f_i$	$\frac{m_i}{V}$

При переходе от массовой доли и моляльности к остальным способам выражения концентрации необходимо знать плотность раствора $\rho = m/V$, т.е. массу раствора с единичным объемом(г/мл). Плотность раствора определяется опытным путем с помощью ареометра.

Пример 10. Какой объем воды следует прибавить к 300 мл 25,4%-ного раствора КОН(плотность раствора $\rho = 1,24$ г/мл) для получения 12% -ного раствора КОН?

Решение. Вычислим массу исходного раствора $m_1 = \rho_1 V_1 = 372,0$ г и массу чистого вещества КОН в исходном растворе по формуле $m(\text{KOH}) = \rho_1 V_1 w_1 = 94,488$ г, где V_1 – объем исходного раствора (мл), w_1 – массовая доля растворенного вещества. Затем найдем массу разбавленного раствора по массовой доле $w_2 = 0,12$: $94,488 : 0,12 = 787,4$ г и массу прибавляемой воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 787,4 - 372,0 = 415,4$ г. Объем прибавляемой воды плотностью 1 г/мл составит 415,4 мл.

Наиболее точным и простым методом определения концентрации растворов является *титрование*. Это метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора с известной концентрацией, израсходованного на реакцию с раствором вещества неизвестной концентрации, которую нужно измерить.

При определении молярной концентрации эквивалента (нормальности) кислоты (щелочи) проводят кислотно-основное титрование с использованием измерительной бюретки с титрантом, конической колбы с известным объемом титруемого раствора и с 2-3 каплями индикатора (метилового оранжевого или фенолфталеина) для установления *точки эквивалентности* (конца титрования). Зная нормальность щелочи $N_{щ}$ и объемы растворов сильной одноосновной кислоты V_k и щелочи $V_{щ}$, вступивших в реакцию, по формуле закона эквивалентов для растворов $N_{щ} V_{щ} = N_k V_k$ (см. выше формулу 9*) находят искомую нормальность кислоты N_k .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, оборудование и посуда:

растворы соляной (хлороводородной) кислоты (плотность ρ 1,030, 1,060, 1,070 и 1,090 г/мл), индикатор – метиловый оранжевый, бюретки, закрепленные в штативе, пипетки на 15(10)мл, воронки, резиновые груши, конические колбы вместимостью 200 - 300 мл и стаканы для слива избытка раствора из бюретки.

Цель работы – а) приготовить методом разбавления 250 мл 0.1н. раствора соляной кислоты,

б) титриметрическим методом установить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) приготовленной кислоты.

Плотность исходного и приготовленного растворов можно определить или проверить с помощью *ареометра*. Для этого кислоту налейте в большой цилиндр и опустите ареометр. Отметьте деление шкалы ареометра, совпадающее с нижним мениском жидкости в цилиндре. Это и есть плотность раствора. Пользуясь таблицей в приложении, определите

процентную концентрацию исходной соляной кислоты ($w_{исх}$, %). Далее *рассчитайте двумя способами*(с точностью до десятых долей мл) объем исходной кислоты(плотность кислоты указывает преподаватель), необходимый для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора HCl.

I способ. Так как количество вещества (моль экв) HCl в искомом объеме исходной кислоты и в 250 мл 0,1 н. кислоты одинаково, то из соотношения $N_{исх} V_{исх} = 0,1 \cdot 250$ находим

$$V_{исх} = \frac{25}{N_{исх}}, \quad \text{где} \quad N_{исх} = \frac{10 w_{исх} \rho_{исх}}{M \cdot f_3}. \quad (20)$$

Здесь $M(\text{HCl}) = 36,46$ г/ моль, $f_3(\text{HCl}) = 1$. Например, для исходной соляной кислоты с плотностью 1,050 г/ мл и массовой процентной концентрацией 10,52 % $N_{исх} = 3,0296$ н. и $V_{исх} = 8,2$ мл.

II способ. Найдем массу HCl в 250 мл 0,1 н. раствора HCl : $m = N \cdot M_3 \cdot V = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 0,25 = 0,91$ г. Затем определим, в каком объеме исходной соляной кислоты плотностью $\rho_{исх}$ и массовой долей $w_{исх}$ содержится 0,91 г HCl: $V_{исх} = 0,91 / (\rho_{исх} \cdot w_{исх})$. Например, для исходной соляной кислоты с плотностью 1,050 г/ мл и массовой долей 0,1052 $V_{исх} = 8,2$ мл. Проверьте правильность расчетов, показав их преподавателю.

Опыт 1. Приготовление раствора кислоты заданной нормальности. С помощью воронки налейте в измерительный цилиндр $V_{исх}$ соляной кислоты с плотностью $\rho_{исх}$ и *количественно* внесите кислоту в мерную колбу на 250 мл. Для этого ополосните мерный цилиндр 1-2 раза дистиллированной водой и вылейте жидкость в мерную колбу. При перемешивании доведите дистиллированной водой объем раствора в колбе сначала на 1-2 см ниже метки, затем аккуратно каплями до метки. Закройте колбу пробкой и, придерживая пробку пальцем, тщательно перемешайте, переворачивая колбу 4 –5 раз вверх дном так, чтобы воздушный пузырь перемещался через всю колбу. Приготовленный раствор кислоты используйте для опыта 2.

Опыт 2. Определение(уточнение) концентрации приготовленной кислоты методом титрования

Перед началом титрования бюретку сполосните раствором приготовленной соляной кислоты. *Бюретка* представляет собой стеклянную градуированную трубку, снабженную краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки с

зажимом. Используя воронку, заполните бюретку этой кислотой несколько выше нулевого деления. Снимите воронку и избыток раствора кислоты слейте из бюретки так, чтобы в нижнем конце(носике) бюретки не осталось воздуха, и чтобы нижний край мениска жидкости установился на нулевом делении бюретки.

Проведите сначала ориентировочное титрование. Для этого в пипетку на 15(10) мл с помощью резиновой груши наберите до метки щелочной (вследствие гидролиза) раствор соды Na_2CO_3 с известной нормальностью $N_{щ}$ вблизи 0,1 н.

Пипетка служит для измерения и переноса определенного объема жидкости. Для ее наполнения нижний конец пипетки опускают в жидкость (раствор соды) до дна сосуда и с помощью резиновой груши набирают жидкость, следя за тем, чтобы кончик пипетки всё время находился в жидкости. Ослабляют нажим указательным пальцем, и жидкость свободно вытекает из пипетки. Как только нижний край мениска жидкости опустится до метки, палец снова плотно прижимают к верхнему отверстию пипетки. Затем берут коническую колбу для титрования, в которую нужно перенести жидкость и вводят в колбу пипетку. Снимают указательный палец с отверстия пипетки и дают жидкости стечь в колбу. После этого можно приступать к *титрованию*.

Из пипетки раствор соды вылейте в коническую колбу для титрования, внесите туда 2-3 капли индикатора метилового оранжевого до появления желтоватой окраски при перемешивании. Из бюретки каплями приливайте кислоту, постоянно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями или с помощью магнитной мешалки. Титрование проводите на белом фоне, подложив под колбу лист белой бумаги. Как только окраска раствора в колбе изменится от светло желтой до бледно розовой от прибавления одной капли кислоты, добавление кислоты прекратите и запишите объем кислоты, израсходованной на титрование. Титрование следует повторить еще два раза. Каждый раз перед титрованием новой пробы раствора соды подливайте кислоту в бюретку до нулевой отметки(при снятой воронке) . После каждого титрования объем кислоты V_k , измеренный по бюретке, с точностью до десятых долей миллилитра, записывайте в таблицу. Эти объемы не должны отличаться более чем на 0,1 мл. Если результаты титрования отличаются на большую величину, титрование следует повторить.

Рассчитайте нормальность (молярную концентрацию эквивалента) приготовленного раствора соляной кислоты N_k , используя закон эквивалентов:

вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах,
т. е. число моль · эквивалентов кислоты из бюретки, пошедшее на титрование ($N_k \cdot V_k$), равно числу моль · эквивалентов карбоната натрия в колбе для титрования ($N_{щ} \cdot V_{щ}$), т.е.

$$N_k \cdot V_k = N_{щ} \cdot V_{щ}, \quad (21)$$

где $V_{щ}$ - объем титруемого щелочного раствора карбоната натрия (объем пипетки). Отсюда находим:

$$N_k = N_{щ} \cdot V_{щ} / V_k.$$

Расчет концентрации кислоты произведите с точностью до третьего знака после запятой, вычислите среднее арифметическое значение нормальности кислоты, абсолютную и относительную погрешности в каждом титровании.

При оформлении результатов опыта:

1. Запишите плотность ($\rho_{исх}$) и процентную концентрацию ($w_{исх}$, %) исходного раствора кислоты.
2. Приведите расчет объема исходной кислоты ($V_{исх}$), необходимой для приготовления заданного раствора.
3. Запишите объем раствора соды Na_2CO_3 , взятый для титрования (объем пипетки), нормальность щелочного раствора соды Na_2CO_3 . Затем заполните таблицу результатов титрования и сделайте вывод.

№ опыта	$V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, мл	$V(\text{HCl})$, мл	Нормальность HCl , N_i	Среднее значение $N(\text{HCl})$	ΔN_i	$\frac{100\Delta N_i}{0,1}$, %
1						
2						
3						

Требования к отчету. Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, расчет требуемого объема исходной соляной кислоты, результаты титрования, заполненную таблицу и вывод.

Задачи для самоконтроля

1. Определите молярную концентрацию раствора хлорида аммония, содержащего 40 г соли в 500 мл раствора.
2. Какая масса фосфорной кислоты содержится в растворе объемом, равным 0,3 л, если его молярная концентрация эквивалента равна 0,5 моль/л?
3. В 250 мл раствора содержится 7,5 г сульфата алюминия. Чему равна молярная концентрация данного раствора?
4. Рассчитайте титр раствора соляной кислоты: а) с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/л; б) с массовой долей 2 % и плотностью, равной 1,008 г/мл.
5. Сколько мл раствора серной кислоты с массовой долей, равной 94 % ($\rho = 1,84$ г/мл), потребуется для приготовления 3 л раствора этой же кислоты с массовой долей, равной 40 %, и плотностью 1,31 г/мл?

6. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей, равной 20 % ($\rho = 1,10$ г/мл), потребуется для приготовления 800 мл раствора этой кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л?
7. Дан раствор фосфорной кислоты с массовой долей 40 % ($\rho = 1,25$ г/мл). Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, молярность и титр данного раствора кислоты.
8. Смешали 300 г раствора серной кислоты с массовой долей, равной 40 %, и 250 мл 10 % раствора этой же кислоты ($\rho = 1,07$ г/мл). Определите массовую долю кислоты в полученном растворе.
9. На нейтрализацию раствора щелочи объемом, равным 60 мл, израсходовано 35 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л. Вычислите молярную концентрацию эквивалента щелочи.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Химические реакции протекают в пределах одной фазы (гомогенные реакции в растворах и газах) или на поверхности раздела фаз (гетерогенные реакции). Скорость гомогенных реакций зависит от многих факторов: природы и концентраций реагентов, температуры, давления, влияния катализаторов, воздействия ультразвука, излучений и др. В курсе общей химии даются необходимые представления о зависимостях скорости изотермической реакции от концентраций реагентов и от температуры, исследование которых является основной и наиболее распространенной задачей химической кинетики.

1. Основные понятия и определения

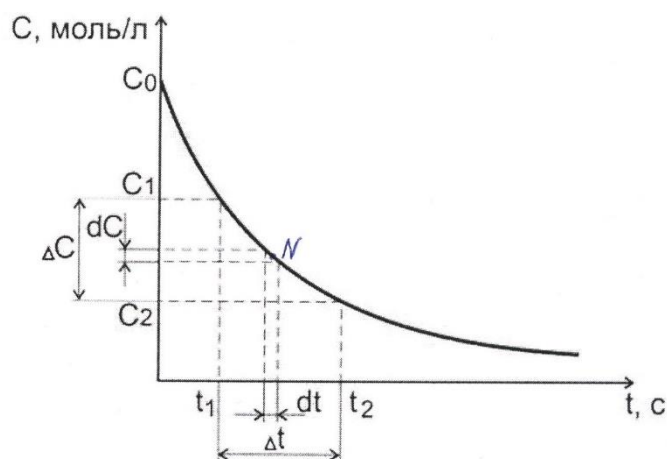
Химические реакции являются в принципе *обратимыми* (двухсторонними). Реакция *необратима*, если химическое равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов (константа равновесия гораздо больше 1). Обычно в ходе необратимых реакций хотя бы один продукт реакции удаляется из сферы реакции в виде мало растворимого, мало диссоциированного или газообразного вещества.

Скорость гомогенной реакции в закрытой системе (без материального обмена с окружающей средой) определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. *Скорость гетерогенной реакции* – количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз. Для определения скорости реакции в открытой системе (в

реакторе смешения или в живом организме) необходимо знать еще скорость массопередачи. *Средняя скорость* гомогенной реакции вычисляется по формуле

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (22)$$

где ΔC – изменение концентрации реагента за интервал времени Δt . Здесь знак плюс для вычисления скорости по накоплению продукта реакции, знак минус – для определения скорости реакции по убыли исходного вещества. *Истинная скорость* гомогенной реакции в данный момент является пределом средней скорости при $\Delta t \rightarrow 0$ (в точке N , см ниже рисунок) и равна производной концентрации по времени, т.е. $v = \pm dC/dt$ в закрытой системе с постоянным объемом. Выбор вещества, концентрация которого контролируется в ходе реакции определяется соображениями удобства, экспрессности и точности метода его аналитического определения.



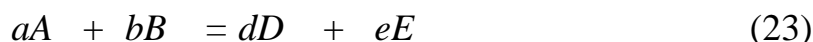
Средняя и истинная скорость реакции по исходному веществу

Если реакция протекает в несколько последовательных стадий, то скорость всего процесса определяется наиболее медленной из них, т.е. *лимитирующей стадией*.

2. Основной постулат химической кинетики. Порядок реакции и молекулярность

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается **законом действия масс** (основным постулатом) химической кинетики, впервые предложенным К. Гульдбергом и Вааге в 1864– 1867 гг., который в настоящее время можно сформулировать следующим образом:

скорость гомогенной кинетически простой (в одну стадию) реакции или отдельной стадии кинетически сложной реакции

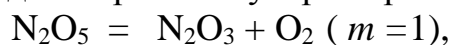


в каждый момент времени при постоянной температуре пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ

$$v = k C_A^a \cdot C_B^b \quad (24)$$

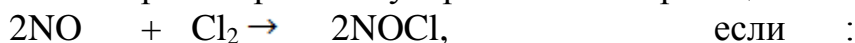
в степени, показатели которой равны стехиометрическим коэффициентам a и b уравнения прямой реакции. Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной, называется константой скорости реакции и численно равен скорости при единичных концентрациях реагентов.

Примерами одностадийных реакций в газовой фазе являются следующие моно-, ди- и тримолекулярная реакции:



Здесь m – молекулярность реакции, характеризующая механизм одностадийного процесса и определяемая числом частиц (молекул, ионов, атомов), одновременно участвующих в элементарном акте химического превращения ($m = 1, 2, 3$). Реакции с большей молекулярностью неизвестны из-за весьма малой вероятности одновременного столкновения четырех и большего числа реакционноспособных частиц.

Пример 11. Как изменится скорость тримолекулярной газовой реакции



- а) увеличить молярные концентрации NO и Cl_2 в три раза,
б) увеличить давление исходной смеси в четыре раза?

Решение. Кинетическое уравнение рассматриваемой одностадийной реакции имеет вид $v = k C^2(NO) \cdot C(Cl_2)$. При увеличении концентрации NO и Cl_2 в три раза получим:

$$v' = k (3C_{NO})^2 \cdot 3C_{Cl_2} = 27v.$$

Для повышения давления исходной смеси в 4 раза уменьшим объем системы при постоянной температуре. При этом концентрации NO и Cl_2 возрастут в 4 раза, а скорость реакции увеличится в 64 раза в соответствии с выражением

$$v'' = k (4C_{NO})^2 \cdot 4C_{Cl_2} = 64v.$$

Для обратимых одностадийных реакций вблизи состояния равновесия (например, $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$) фактически наблюдаемая скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, а отношение констант скорости прямой k_1 и обратной k_2 реакций равно константе химического равновесия ($K_c = k_1 / k_2$). Для исходных состояний, удаленных от равновесного состояния, скоростью обратной реакции обычно пренебрегают.

В большинстве случаев химические реакции протекают в несколько стадий (последовательных, параллельных или сопряженных) и являются кинетически сложными. Поэтому для характеристики кинетики реакций введено понятие *порядок реакции* (частный и общий). Порядок реакции по отдельному компоненту, или *частный порядок* – показатель степени n_i , в которой концентрация этого компонента входит в устанавливаемое экспериментально *кинетическое уравнение реакции*

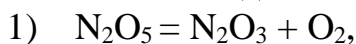
$$v = k C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} . \quad (25)$$

Сумма показателей степени n_1 и n_2 в кинетическом уравнении (25) определяет *общий концентрационный порядок реакции* n_c (любое число). Порядок и *молекулярность* совпадают лишь для *немногочисленных элементарных* (одностадийных), или кинетически простых реакций, для которых имеется соответствие кинетического (24) и стехиометрического (23) уравнений, т.е.: $n_1 = a$, $n_2 = b$. Частные и общий порядки реакций определяют экспериментально аналитическими и графическими методами [5].

Примером сложной реакции является реакция в газовой фазе



протекающая в две последовательные стадии :



Первая стадия весьма медленная, и поэтому суммарная реакция разложения N_2O_5 является реакцией первого порядка, т.е. имеет место $v = k \cdot C(\text{N}_2\text{O}_5)$. Иными словами, если в сложной реакции можно выделить самую медленную стадию, то молекулярность последней равна общему порядку реакции (1, 2, 3).

Общий порядок сложной реакции может оказаться дробной величиной, а также нулем и отрицательным числом, если отдельные стадии реакции имеют соизмеримые скорости. Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентрации реагентов ($v = k(T)$). Это характерно для многих гетерогенных реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения. Скорость сложной обратимой реакции синтеза аммиака $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ не описывается уравнением $v = k \cdot C^3(\text{H}_2) \cdot C(\text{N}_2)$, приводимым нередко в учебно-методических изданиях. Экспериментально получено приближенное кинетическое уравнение

$$v = k C^{1.5}(\text{H}_2) \cdot C(\text{N}_2) \cdot C^{-1}(\text{NH}_3) , \quad (26)$$

откуда следует общий порядок реакции синтеза аммиака $n_c = 1,5$. Для пятистадийной реакции синтеза бромоводорода из простых веществ $n_c = 0,5$. Таким образом, *нельзя составлять кинетические уравнения реакций на основании стехиометрических уравнений*, не отражающих

весьма часто механизм процесса. Вместе с тем закон действия масс применим к элементарным стадиям сложных реакций.

3. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса

Зависимость скорости гомогенных элементарных химических реакций от температуры приближенно описывается эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**

$$v_2 / v_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}, \quad (27)$$

где v_2 и v_1 – значения скорости реакции соответственно при температурах T_2 и T_1 , γ – температурный коэффициент реакции, равный $2 \div 4$. Скорость гетерогенных реакций изменяется обычно менее сильно и может уменьшаться при нагревании. Напротив, скорость биохимических процессов может увеличиваться в десятки и сотни раз при повышении температуры на один градус. Более строгим является **уравнение Аррениуса** (1889 г., Швеция)

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (28)$$

где k – константа скорости, или удельная скорость реакции; k_0 или $a\sqrt{T}$ – слабо зависящий от температуры предэкспоненциальный множитель (частота столкновений молекул); E_a – энергия активации реакции, R – газовая константа ($\sim 8,314$ Дж/(моль·К), T – абсолютная температура, К.

Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме

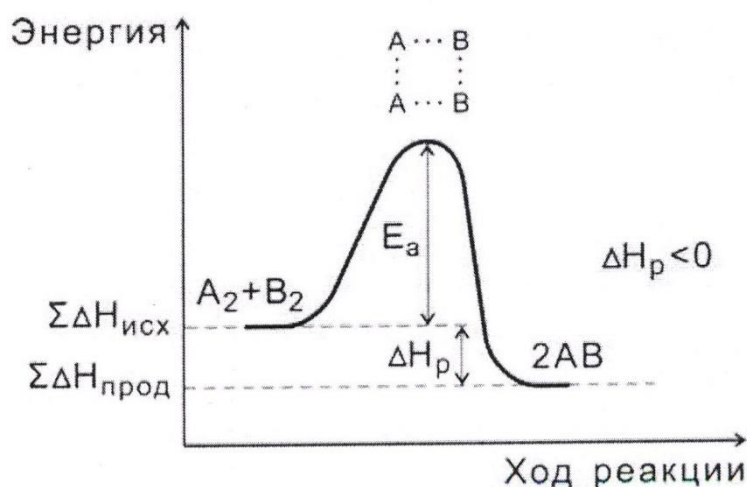
$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad (29)$$

выводится из термодинамического уравнения изобары Вант-Гоффа.

Для элементарной (в одну стадию) реакции E_a означает минимальную избыточную (сверх средней) энергию реакционноспособных частиц (Дж/моль); R – газовая постоянная, равная $8,314$ Дж/(моль·К); T – абсолютная температура. Энергия активации – это энергетический барьер, который исходные вещества A_2 и B_2 должны преодолеть для образования активированного комплекса (переходного состояния) с ослабленными внутримолекулярными связями и намечающимися межмолекулярными связями (см. ниже рисунок).

Экзотермические реакции протекают с меньшей энергией активации, чем эндотермические. Чем выше энергия активации, тем меньше доля активных частиц, способных к химическому взаимодействию. Высокий энергетический барьер ($E_a > 120$ кДж/моль) является причиной того, что многие химические реакции при комнатной температуре не

протекают, хотя термодинамически возможны (изменение энергии Гиббса $\Delta G < 0$).



Энергетическая диаграмма экзотермической реакции $A_2 + B_2 = 2AB$

В случае сложных реакций параметр E_a является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий, так что его корректнее называть *эффективной энергией активации*. Для реакций рекомбинации свободных радикалов и атомов энергия активации равна нулю.

Поскольку концентрации реагентов практически не зависят от температуры, то в соответствии с уравнениями (25) и (28) для скорости реакции уравнение Аррениуса имеет вид

$$v = v_0 \cdot \exp(-E_a/RT), \quad (30)$$

где $v_0 = k_0 C_A^{n_1} C_B^{n_2}$.

Энергия активации E_a и температурный коэффициент реакции γ связаны нашим приближенным соотношением [5]

$$\gamma \approx \exp\left[\frac{10E_a}{RT(T+10)}\right], \quad (31)$$

получаемым комбинированием выражений (30) и $\gamma = v_{T+10}/v_T$. Из соотношения (31) следует, что *правило Вант-Гоффа выполняется при $T=300\text{K}$ для реакций с энергией активации 55–110 кДж/моль*.

Уравнение Аррениуса является одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации — важной количественной характеристикой реакционной способности веществ. Из уравнения Аррениуса следует, что при стремлении температуры к абсолютному нулю химическая активность любых веществ исчезает. При крайне низких температурах становятся существенными

квантовомеханические эффекты туннелирования, уравнение Аррениуса не выполняется, скорость химических реакций перестает зависеть от температуры и достигает конечного ненулевого значения.

4. Методы определения энергии активации

Экспериментальное определение энергии активации реакции проводят путем исследования зависимостей константы скорости k (или скорости v) реакции от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса (28). Логарифмированием его получают выражение

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (32)$$

Энергию активации E_a определяют *графически* в координатах $\ln k - 1/T$ (или $\lg k - 1/T$) по формуле

$$E_a = R \frac{\Delta \ln k}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \cdot 10^{-3} \text{ кДж/ моль}, \quad (33)$$

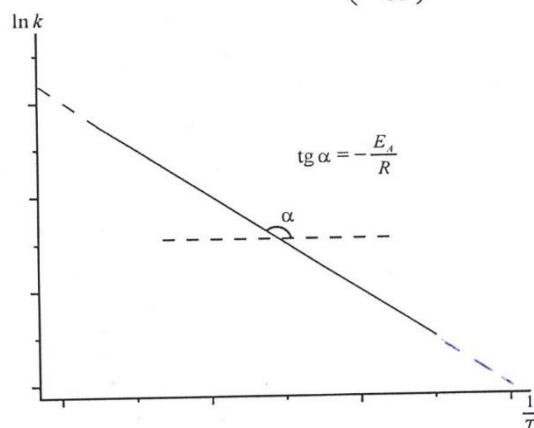
где E_a / R равно отношению катета противолежащего $\Delta \ln k$ к катету прилежащему $1/T$ (K^{-1}) к острому углу ($180 - \alpha$) в прямоугольном треугольнике (см. ниже рисунок), гипотенузой которого является прямая линия $\ln k (T^{-1})$.

Аналитическое определение энергии активации реакции проводят по формуле

$$E_a = \frac{R T_2 T_1 \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{T_2 - T_1} \quad (34)$$

или
$$E_a = \frac{R T_2 T_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{T_2 - T_1}, \quad (34^*),$$

где k_1, k_2 – константы скорости или скорости v_1 и v_2 реакции при абсолютной температуре соответственно T_1 и T_2 .



Экспериментальная зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры в аррениусовых координатах

Пример 12. Вычислить температурный коэффициент γ и энергию активации E_a реакции, скорость которой возрастает в 729 раз при нагревании от 27 до 87 °С.

Решение. В соответствии с выражением (27) имеем

$$\frac{v_{360}}{v_{300}} = \gamma^6 = 729,$$

откуда находим $\gamma = 729^{1/6} = 3$.

Энергию активации можно найти двумя способами: во-первых, по формуле (34)

$$E_a = \frac{R T_2 T_1 \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)}{T_2 - T_1} \cdot 10^{-3} = 98,6 \text{ кДж/моль};$$

во-вторых, используя приближенное соотношение (31) для $T_{cp} = 330 \text{ К}$ между E_a и γ , откуда следует $E_a \approx 102 \text{ кДж/моль}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы, оборудование и посуда: 2 % –ный раствор тиосульфата натрия, 2 % –ный раствор серной кислоты, дистиллированная вода, водяная баня, измерительные цилиндры на 10 мл, цилиндрические пробирки на 20 мл, воронки, термометры, секундомеры. *Цель работы*– экспериментальное определение зависимостей скорости гомогенной реакции от концентрации и температуры. В результате реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой образуется не растворимая в воде элементная сера. Реакция протекает в

две стадии:



Время от начала реакции до появления светло голубой опалесценции, вызванной образованием серы в коллоидном состоянии, зависит от концентрации тиосульфата и от температуры. *Концентрация серной кислоты на скорость исследуемой реакции не влияет*, так как стадия I проходит моментально. Скорость реакции в целом определяется скоростью медленной стадии II:

$$v = k [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3], \quad (35)$$

где k – константа скорости стадии II.

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации

В три пробирки поочередно налить 2%-ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: в первую – 3, во вторую – 6, в третью – 9 мл. К содержимому первой пробирки добавить 6, а к содержимому второй пробирки – 3 мл воды. Отмерить другой мензуркой 3 мл 2%-ного раствора H_2SO_4 . Быстро перелить кислоту в первую пробирку, включив секундомер в начальный момент смешения растворов, и отметить, через сколько секунд на выбранном темном фоне появляется заметная опалесценция (помутнение) раствора. Содержимое пробирки немедленно вылить в раковину и тщательно вымыть пробирку. С двумя другими пробирками выполнить аналогичный опыт. Результаты внести в следующую таблицу.

№ пробирки	Объем, мл			Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\frac{a}{a+b+c}$	Время, t, c	Скорость реакции $V = \frac{1}{t}, c^{-1}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (a)	H_2O (b)	H_2SO_4 (c)			
1	3	6	3	0,25		
2	6	3	3	0,50		
3	9	–	3	0,75		

Проверить выполнение зависимости $v = k [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, представив результаты графически, откладывая на оси абсцисс концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а на оси ординат – среднюю скорость реакции ($1/t, c^{-1}$).

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Налить поочередно в три пробирки по 6 мл раствора тиосульфата натрия, а в другие три – по 6 мл серной кислоты. Поместить одну пару пробирок(кислота –тиосульфат) и термометр в термостат или стакан с водой комнатной температуры. Спустя 5 мин измерить температуру и прилить в пробирку с тиосульфатом натрия серную кислоту. Включить секундомер в начальный момент смешения растворов и отметить, через сколько секунд на выбранном темном фоне появляется заметная опалесценция раствора. Содержимое пробирки немедленно вылить в раковину и тщательно вымыть пробирку. Со второй парой пробирок выполнить опыт при температуре на $12(10^0)$ выше комнатной температуры. Спустя 5 мин измерить температуру и прилить в пробирку с тиосульфатом натрия серную кислоту и измерить время появления слабой опалесценции. Аналогичный опыт выполнить с третьей парой пробирок, повысив температуру еще на $12(10^0)$. Результаты внести в следующую таблицу.

№ п/п	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2SO_4 , мл	Температура Т, К	Время t, с	Скорость реакции $v = 1/t, \text{с}^{-1}$
1	6	6			
2	6	6			
3	6	6			

Представить графически влияние температуры на скорость реакции, отложив температуру на оси абсцисс и на оси ординат – скорость реакции ($v = 1/t, \text{с}^{-1}$). Вычислить, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10^0 (температурный коэффициент γ).

Определить энергию активации реакции E_a аналитическим способом, используя формулу(34) для интервалов температур $T_1 - T_2$, $T_2 - T_3$, $T_1 - T_3$.

Определить энергию активации реакции E_a графически по трем точкам, используя метод наименьших квадратов для прямолинейной зависимости $\ln(1/t) - T^{-1}$ и формулу (33). Сравнить значения E_a , полученные графическим и аналитическим способами.

Используя соотношение (31), вычислить температурный коэффициент реакции γ и сравнить со значением, найденным непосредственно из

зависимости $v(T)$.

Требования к отчету. Отчет должен содержать титульный лист, названия дисциплины и лабораторной работы, выполнение работы, две заполненные таблицы, графические зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия(опыт 1) и от температуры (опыт 2), график экспериментальной зависимости $\ln(1/t) - T^{-1}$, результаты аналитического и графического определения энергии активации E_a (кДж/моль) и температурного коэффициента γ реакции.

Задачи для самоконтроля

1. При 500К скорость разложения оксида азота(1У) $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ в начальный момент времени равна 2 моль · л⁻¹ · мин⁻¹. Какова будет скорость этой реакции через некоторое время, когда при той же температуре образуется 0,5 моль/л кислорода? Константа скорости при 500К равна 0,5 моль · л⁻¹ · мин⁻¹.

2. Как изменится скорость димолекулярной реакции $\text{A}_2(\text{г}) + \text{B}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{AB}(\text{г})$, если концентрацию A_2 повысить с 0,2 моль/л до 0,6 моль/л, а концентрацию B_2 уменьшить с 0,2 моль/л до 0,1 моль/л?

3. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, второй - 2,5. Найти отношение скоростей этих реакций при 85°C.

4. Как изменится скорость тримолекулярной реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ при увеличении давления в системе в 3 раза и одновременном понижении температуры на 30° . Температурный коэффициент γ равен 2,5.
5. Вычислить энергию активации реакции, если при охлаждении от 67 до 27°C скорость реакции уменьшилась в 81 раз. Выполняется ли для этой реакции правило Вант-Гоффа?
6. Как изменится скорость димолекулярной реакции в водном растворе $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ при нагревании от 20 до 60°C , если энергия активации равна 38 кДж/моль?
7. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода равна 75 кДж/моль. В присутствии катализатора (ионов йода) энергия активации уменьшилась до 57 кДж/моль. Оценить каталитическое ускорение реакции при 300K , принимая $k_0 = \text{const}$ в уравнении Аррениуса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.5: Три-Ятр. / Редкол.: Зефиоров Н. С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник/Н.С.Ахметов.– СПб.: Лань, 2021.–744 с.
3. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник/Н.Н.Павлов. .– СПб.: Лань, 2021.–496 с.
4. Определение эквивалента металла, концентрации раствора и скорости химической реакции [Текст]/ Е.В.Школьников, И.Я. Киселев., Т.С.Шемякина.– Ленинград.:ЛТА., 1987. 31с.
5. Исследование концентрационной и температурной зависимостей скорости химической реакции [Текст]/ Е.В.Школьников.– Ленинград.: ЛТА, 1981.-20 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 1

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах [4]

$t, ^\circ\text{C}$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$P(\text{H}_2\text{O})$	1,60	1,71	1,82	1,94	2,06	2,20	2,34	2,50	2,64	2,81	2,98

Т а б л и ц а 2

Плотность водных растворов соляной кислоты при температуре 20 $^\circ\text{C}$

$\rho, \text{г/мл}$	1,020	1,030	1,040	1,050	1,060	1,070	1,080	1,090	1,100
$w, \text{масс.}\%$	4,386	6,432	8,487	10,52	12,51	14,49	16,47	18,43	20,39

О г л а в л е н и е

<i>Лабораторная работа № 1. Определение эквивалента металла</i>	3
Теоретическая часть.....	3
Экспериментальная часть.....	10
Вопросы и задачи для самоконтроля.....	12
<i>Лабораторная работа № 2. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации</i>	13
Теоретическая часть.....	13
Экспериментальная часть.....	15
Задачи для самоконтроля.....	18
<i>Лабораторная работа № 3. Определение скорости химической реакции</i> ...	19
Теоретическая часть.....	19
Экспериментальная часть.....	26
Задачи для самоконтроля.....	29
Библиографический список.....	30
Приложение.....	30

Школьников Евгений Васильевич

ХИМИЯ

Определение эквивалента металла, концентрации раствора и скорости химической реакции

Методические указания
к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Химия», «Общая химия и «Общая и неорганическая химия»
для студентов бакалавриата очного и заочного обучения

*Отпечатано в авторской редакции
с готового оригинал-макета*

Подписано в печать с оригинал-макета . . . 21

Формат 60 x 84/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Уч.-изд. л. 2.0. Печ. л. 2.0. Тираж 100 экз. Заказ №

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
Издательско-полиграфический отдел СПбГЛТУ
194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5