ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

# СТЕХИОМЕТРИЯ

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Рекомендовано методической комиссией химического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки
020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”,
240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий
электронной техники”

Нижний Новгород
2010

УДК 541.15
ББК 24

СТЕХИОМЕТРИЯ: Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – с.

Рецензент:

В третьей части конспекта лекций на современном уровне излагаются основы учения о стехиометрии на базе представлений о химической переменной. Подробно на примерах представлены способы решения основных расчетных задач. В свете понятия о химической переменной развито и методически разработано учение об эквивалентах.

Конспект лекций предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

Ответственный за выпуск:
заместитель председателя методической комиссии
химического факультета ННГУ,
к.х.н., доцент **Гуленова М.В.**

УДК 541.15
ББК 24

# Стехиометрия

Стехиометрия − это раздел химии, изучающий количественные соотношения между участниками реакции.

Задачами стехиометрии являются расчеты количеств вещества, массы или объема участников реакции.

Современное учение о стехиометрии основывается на понятии химической переменной.

**Химическая переменная.** Количества участвующих в реакции веществ пропорциональны стехиометрическим коэффициентам. Для реакции

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D$$

справедливо выражение:

$$\Delta c = -\frac{\Delta n_A}{n_A} = -\frac{\Delta n_B}{n_B} = \frac{\Delta n_C}{n_C} = \frac{\Delta n_D}{n_D}$$

Отношение количества реагирующего вещества к коэффициенту одинаковы для всех участников реакции и определяет химическую переменную.

Знак минус у исходных веществ связан с тем, что $\Delta n_A$ и $\Delta n_B$ меньше нуля, так как эти вещества расходуются. Для продуктов реакции $\Delta n > 0$, и потому в формуле будет знак плюс.

**Свойства химической переменной.**

1. Значение $\Delta\chi$ не зависит от выбора участника реакции.
2. Размерность $\Delta\chi$ − моль, так как она является отношением количества вещества к безразмерному стехиометрическому коэффициенту.
3. Знак $\Delta\chi$ указывает на направление процесса. Так, $\Delta\chi > 0$ соответствует прямой реакции, $\Delta\chi < 0$ − обратной реакции, $\Delta\chi = 0$ − отсутствию изменений в системе.
4. Величина $\Delta\chi$ экстенсивна, и это позволяет использовать ее для расчета других экстенсивных свойств.
5. Если возможно протекание нескольких реакций, то каждой из них ставится в соответствие свое значение $\Delta\chi$.

**Применение химической переменной в стехиометрических расчетах.** Исходя из определения $\Delta\chi$ и количества вещества, получаем:

$$\Delta c = \pm\frac{\Delta n}{n} = \pm\frac{\Delta m}{n\,M} = \pm\frac{\Delta V}{n V_m}$$

Каждая из частей выражения, записанная для одного участника реакции, равна таковой для другого участника. Это позволяет сразу получить расчетное неявное выражение в стандартных задачах.

Пример 1. Рассчитайте объем водорода, измеренный при температуре 20 °C и давлении 98 кПа, который выделится при действии на 19.5 г цинка избытка соляной кислоты.

Уравнение реакции:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

(составлять химическое уравнение необходимо, так как потребуются стехиометрические коэффициенты).

Выберем для Zn фрагмент с массой (есть число в условии), а для $H_2$ − фрагмент с объемом (есть в вопросе задачи). Подставляя стехиометрические коэффициенты в соответствующие фрагменты, получаем:

$$\Delta c = \left.\frac{\Delta m}{1\cdot M}\right|_{Zn} = \left.\frac{\Delta V}{1\cdot V_m}\right|_{H_2} = \left.\frac{\Delta V}{1\left(\frac{RT}{P}\right)}\right|_{H_2},$$

откуда после подстановки данных условия:

$$\Delta V_{H_2} = \left.\frac{RT}{P}\right|_{H_2}\cdot\left.\frac{\Delta m}{M}\right|_{Zn} = 7.46\ л$$

В задачах произвольной сложности привлекается условие материального баланса. Масса вещества, вступившего в реакцию или образующаяся в ее результате, выражается через химическую переменную следующим образом:

$$\Delta m = M\Delta n = \pm n\, M\,\Delta c\ .$$

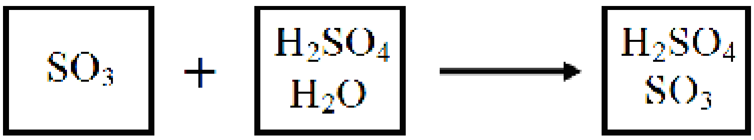
Пример 2. Рассчитайте массу $SO_3$, которую необходимо добавить к 200 г 95 % водного раствора $H_2SO_4$, чтобы получить 5 % олеум.

Решение.

Уравнение реакции:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Схема материального баланса:




Система уравнений материального баланса (компоненты обозначены соответствующими греческими буквами):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $SO_3$ (α) | $m_1$ | | $-1\Delta c\ M_a\ =$ | $w_3 m_3$ |
| $H_2O$ (β) | | $(1-w_2)m_2$ | $-1\Delta c\ M_b\ =$ | 0 |
| $H_2SO_4$ (γ) | | $w_2 m_2$ | $+1\Delta c\ M_g\ =$ | $(1-w_3)m_3$ |

В системе из трех уравнений есть три неизвестные, а именно, $m_1$ (ответ), $\Delta c$ и $m_3$. Задача корректна. Из второго уравнения находим:

$$\Delta c = \frac{(1-w_2)m_2}{M_b} = \frac{(1-0.95)\cdot 200\,г}{18\ г/моль} = 0.556\,моль.$$

Отношение левой и правой частей третьего и первого уравнений дает уравнение с одним неизвестным (переменная $m_3$ исключается в результате деления):

$$\frac{m_1 - 1\Delta c\ \mathrm{M}_a}{w_2 m_2 + 1\Delta c\, M_g} = \frac{w_3}{1-w_3},$$

$$m_1 = \frac{w_3}{1-w_3}\left(w_2 m_2 + \Delta c\ M_g\right) + \Delta c\ M_a\,,$$

$$m_1 = \frac{0.05}{0.95}\left(0.95\cdot 200\,г + 0.556\,моль\cdot 98\,г/моль\right) +$$

$$+0.556\,моль\cdot 80\,г/моль = \frac{0.05}{0.95}\cdot 244.5\,г + 44.5\,г = 57.4\,г$$

Ответ: 57.4 г.

**Избыток и недостаток реагентов.** Пусть в реагирующую систему

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D$$

введены исходные вещества А и В в таких количествах, что

$$\frac{n_A}{n_A} > \frac{n_B}{n_B},\ \text{или}\ c_A > c_B.$$

Говорят, что вещество А находится в избытке, а В – в недостатке. Полностью прореагировать может только недостающее вещество, так что

$$\Delta c = \min\{c_A, c_B\} = c_B.$$

Это уравнение позволяет рассчитать максимальное значение $\Delta c$ , соответствующее полному протеканию реакции.

Пример. Рассчитайте массовую долю вещества в растворе, полученном взаимодействием 1000 г воды и 115 г натрия.

Решение. Уравнение реакции:

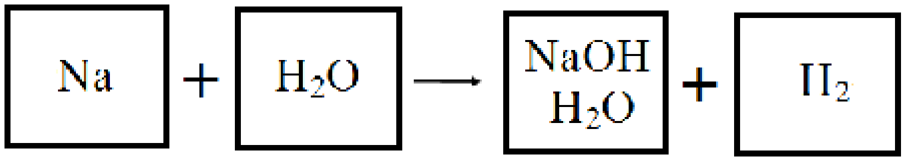
$$2Na+2H_2O \rightarrow 2NaOH+H_2.$$

Рассчитаем изменение химической переменной:

$$\Delta c = \min\{c_{Na}, c_{H_2O}\} = \min\left\{\frac{115\,г}{2\cdot 23\,г/моль}; \frac{1000\,г}{2\cdot 18\,г/моль}\right\} =$$

$$= \min\{2.5\,моль;\ 27.8\,моль\} = 2.5\,моль.$$

Теперь $\Delta c$ можно считать известной величиной в системе уравнений материального баланса. Схема материального баланса:




Система уравнений материального баланса:

$$
\begin{array}{llllll}
\text{Na} & (\alpha) & m_1 & & -2\,\Delta c\; M_a = & 0 \\
\text{H}_2\text{O} & (\beta) & & m_2 & -2\Delta c\; M_b = & (1-w_3)m_3 \\
\text{NaOH} & (\gamma) & & & +2\Delta c\; M_g = & w_3 m_3 \\
\text{H}_2 & (\delta) & & & +1\Delta c\; M_d = & \qquad\qquad m_4
\end{array}
$$

Первое уравнение не содержит неизвестных величин (изменение химической переменной найдено ранее). Четвертое уравнение использоваться не будет, так как содержит величину, которую находить не нужно. Отношение второго и третьего уравнений дает выражение с единственной и притом искомой неизвестной:

$$\frac{1-w_3}{w_3} = \frac{m_2 - 2\,\Delta c\; M_b}{2\,\Delta c\; M_g} = \frac{1000\,г - 2\cdot 2.5\,моль\cdot 18\,г\,/\,моль}{2\cdot 2.5\,моль\cdot 40\,г\,/\,моль} = \frac{910\,г}{200\,г} = 4.55,$$

$$1-w_3 = 4.55 w_3,\; w_3 = \frac{1}{5.55} = 0.180\,.$$

Ответ: 18 %.

**Выход реакции.** В том случае если реакция протекает не до конца, фактическое изменение $\Delta\chi_ф$ меньше стехиометрического изменения $\Delta\chi$. Глубина протекания процесса характеризуется стехиометрическим выходом

$$h = \frac{\Delta c_ф}{\Delta c}\,.$$

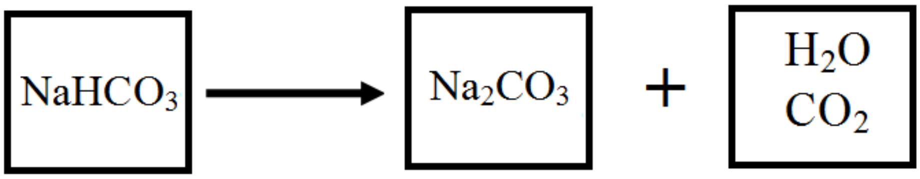
Если реакция протекает до конца, то $\eta$ = 1, а если не полностью – то 0 < $\eta$ <1.

Пример. При разложении 4.00 г $NaHCO_3$ получено 3.00 г твердого остатка. Рассчитайте выход реакции (в процентах от стехиометрического).

Решение. Уравнение реакции:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Стехиометрическое значение $\Delta\chi$ находим из схемы, отвечающей полному разложению гидрокарбоната натрия:



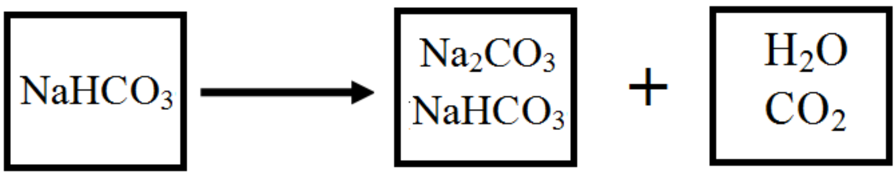

Для расчета $\Delta\chi$ оказывается достаточно записать только одно уравнение материального баланса (хотя всего их могло быть четыре):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NaHCO_3$ (α) | $m_1$ | $-2\Delta c\, M_a$ = | 0 |

откуда

$$\Delta c = \frac{m_1}{2M_a} = \frac{4.00\,г}{2 \cdot 84\,г/моль} = 0.0238\,моль.$$

Фактическое изменение химической переменной $\Delta\chi_ф$ находим из другой схемы материального баланса:




Система уравнений материального баланса в этом случае тоже могла быть представлена четырьмя уравнениями, но для расчета потребуются только два из них:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NaHCO_3$ (α) | $m_1$ | $-2\Delta c_ф M_a =$ | $m_{2a}$ |
| $Na_2CO_3$ (β) | | $-\Delta c_ф M_b =$ | $m_{2b}$ |

Поскольку сумма $m_{2a} + m_{2b}$ приведена в условии, то можно почленно сложить уравнения и получаем выражение с одной неизвестной:

$$m_1 - \Delta c_ф \left(2M_a - M_b\right) = m_2,$$

$$\Delta c_ф = \frac{m_1 - m_2}{2M_a - M_b} = \frac{(4.00\,г - 3.00\,г)}{(2 \cdot 84 - 106)\,г/моль} = 0.0161\,моль,$$

и, наконец,

$$h = \frac{\Delta c_ф}{\Delta c} = \frac{0.0161\,моль}{0.0238\,моль} = 0.676.$$

Ответ: $h$ =67.6 %.

**Установление состава смесей.** Пусть смесь содержит $n$ компонентов. Их массы обозначают $m_1$, $m_2$ и т.д. Через них выражают массы или объемы продуктов химического превращения, пользуясь определением химической переменной. Получается система уравнений, которая далее решается.

Пример. При взаимодействии 3.34 г сплава железа и алюминия с избытком раствора соляной кислоты выделилось 1.792 л газа (н. у.) Рассчитайте массы железа и алюминия в сплаве.

Решение. Уравнения реакций:

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$, $\Delta c_1$

$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$. $\Delta c_2$

Пусть $m_1$ –масса железа, $m_2$ – масса алюминия. Тогда:

$$\Delta c_1 = \frac{m_1}{1 \cdot 56\,г/моль} = \left.\frac{\Delta V_1}{1 \cdot V_m}\right|_{H_2} = \frac{\Delta V_1}{1 \cdot 22.4\,л/моль},$$

$$\Delta c_2 = \frac{m_2}{2 \cdot 27\,г/моль} = \frac{\Delta V_2}{3 \cdot V_m}\bigg|_{H_2} = \frac{\Delta V_2}{3 \cdot 22.4\,л/моль},$$

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 = \frac{22.4}{56} m_1 + \frac{67.2}{54} m_2 = 1.792.$$

Принимая во внимание, что

$$m_1 + m_2 = 3.34\,г,$$

получаем систему уравнений относительно $m_1$ и $m_2$. Решением системы находим, что $m_1$ = 2.80 г и $m_2$ = 0.54 г.

Ответ: 2.80 г железа и 0.54 г алюминия.

**Полное изменение параметра состояния реагирующей системы и его применение в стехиометрических расчетах.** Рассмотрим процесс

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D,$$

для которого

$$\Delta c = -\frac{\Delta n_A}{n_A} = -\frac{\Delta n_B}{n_B} = \frac{\Delta n_C}{n_C} = \frac{\Delta n_D}{n_D}.$$

Общее изменение количества вещества в этой системе равно сумме изменений количества вещества каждого из участников реакции

$$\Delta n = \Delta n_A + \Delta n_B + \Delta n_C + \Delta n_D.$$

Здесь $\Delta n_A$ и $\Delta n_B$ отрицательны, $\Delta n_C$ и $\Delta n_D$ положительны.

Эти величины в отличие от масс реагирующих веществ, могут не компенсировать друг друга. Разность количеств вещества $\Delta n$ продуктов реакции и реагентов в отличие от разности их масс $\Delta m$, является в общем случае ненулевой. Свяжем $\Delta n$ с $\Delta c$ следующим образом:

$$\Delta n = -\Delta c n_A - \Delta c n_B + \Delta c n_C + \Delta c n_D =$$
$$= \Delta c \left(-n_A - n_B + n_C + n_D\right) = \Delta c \Delta n,$$

где

$$\Delta n = -n_A - n_B + n_C + n_D -$$

разность стехиометрических коэффициентов. Из последнего выражения

$$\Delta c = \frac{\Delta n}{\Delta n}.$$

Этим фрагментом можно дополнить выражениехимической переменной, записанное выше:

$$\Delta c = -\frac{\Delta\, n_A}{n_A} = -\frac{\Delta\, n_B}{n_B} = \frac{\Delta\, n_C}{n_C} = \frac{\Delta\, n_D}{n_D} = \frac{\Delta n}{\Delta n}$$

Сказанное означает, что $\Delta n$ позволяет рассчитать количества вещества $\Delta n_i$ каждого из участников реакции.

При решении задач для вовлечения в рассуждение общего изменения количества вещества $\Delta n_i$ составляют таблицу «было – реагировало – стало»:

| | A | B | C | D | Сумма |
|---|---|---|---|---|---|
| было | | | | | |
| реагировало | | | | | |
| стало | | | | | |

В столбцах таблицы представлены количества вещества каждого из участников и их сумма.

В строках таблицы чередуются исходное состояние («было»), процесс («реагировало») и конечное состояние («стало»). Если одна реакция сменяется другой, то к таблице добавляется еще две строки − второй процесс и новое состояние.

Представленные в таблице числовые значения трех соседних строк связаны алгебраической суммой или разностью:

«было» ± «реагировало» = «стало».

Численные значения, находящиеся в строке «реагировало», связаны между собой химической переменной и пропорциональны друг другу.

<u>Пример.</u> В вакуумированый сосуд поместили 60 моль $H_2$ и 40 моль $N_2$. Рассчитайте количества вещества каждого из участников процесса

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3,$$

если в реакцию вступила половина исходного количества водорода.

Решение. Заготовим таблицу. Поле таблицы состоит из трех строк, поскольку в условии задачи рассматривается только одна химическая реакция. Число столбцов в поле таблице будет равно четырем – на один больше числа участников реакции. Последний столбец предназначается для отражения суммарного изменения количеств вещества.

| | $H_2$ | $N_2$ | $NH_3$ | Сумма |
|---|---|---|---|---|
| было | | | | |
| реагировало | | | | |
| стало | | | | |

Будем вносить в таблицу сначала данные условия, далее – величины, по условию или смыслу задачи равные нулю (в частности, количество вещества аммиака в исходной смеси). Отразим также то, что половина исходного количества водорода вступила в реакцию:

| | $H_2$ | $N_2$ | $NH_3$ | Сумма |
|---|---|---|---|---|
| было | 60 | 40 | 0 | 100 |
| реагировало | -30 | | | |
| стало | | | | |

После появления в строке «реагировало» числа (или, в других задачах, алгебраического выражения) становится возможным рассчитать количества всех участников реакции:

$$\Delta c = -\frac{\Delta n_{H_2}}{3} = -\frac{\Delta n_{N_2}}{1} = \frac{\Delta n_{NH_3}}{2} = \frac{\Delta n}{-3-1+2},$$

$$\Delta c = -\left.\frac{-30\,моль}{3}\right|_{H_2} = 10\,моль, \qquad \Delta n_{N_2} = -1 \cdot \Delta c = 10\,моль,$$

$$\Delta n_{NH_3} = 2\,\Delta c = 20\,моль, \qquad \Delta n = -2\,\Delta c = -20\,моль.$$

Таблица примет вид:

| | $H_2$ | $N_2$ | $NH_3$ | Сумма |
|---|---|---|---|---|
| было | 60 | 40 | 0 | 100 |
| реагировало | -30 | -10 | 20 | -20 |
| стало | | | | |

Количества оставшихся веществ найдем как сумму (разность) исходных и прореагировавших. Окончательно таблица будет выглядеть так:

| | $H_2$ | $N_2$ | $NH_3$ | Сумма |
|---|---|---|---|---|
| было | 60 | 40 | 0 | 100 |
| реагировало | -30 | -10 | 20 | -20 |
| стало | 30 | 30 | 20 | 80 |

Возможность связать количество вещества $\Delta n_i$ с другими параметрами состояния находится в основе другого алгоритма решения задач, который по сравнению с условием материального баланса получил в практике стехиометрических расчетов широкое распространение.

**Стехиометрия реакций с участием газообразных веществ.** Пусть *A*, *B*, *C* и *D* −газообразные участники реакции

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D,$$

для которой

$$\Delta c = -\frac{\Delta n_A}{n_A} = -\frac{\Delta n_B}{n_B} = \frac{\Delta n_C}{n_C} = \frac{\Delta n_D}{n_D} = \frac{\Delta n}{\Delta n}$$

Пусть все газообразные участники измерены при одинаковых давлении и температуре, так что молярный объем

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

каждого из них согласно закону Авогадро постоянен. Домножая предшествующее равенство на молярный объем, получаем, следующее выражение, справедливое для газов, находящихся при постоянных температуре и давлении:

$$\Delta c V_m = \Delta c\ \frac{RT}{P} = -\frac{\Delta V_A}{n_A} = -\frac{\Delta V_B}{n_B} = \frac{\Delta V_C}{n_C} = \frac{\Delta V_D}{n_D} = \frac{\Delta V}{\Delta n}.$$

Таким образом, объемы участвующих в реакциях газов пропорциональны стехиометрическим коэффициентам и потому относятся друг к другу обычно как небольшие целые числа (так называемый химический закон Гей-Люссака).

Основываясь на сходстве выражений для количеств вещества $\Delta n_i$ в предыдущем разделе и $\Delta V_i$ в этом, получаем, что с помощью таблицы можно связать объемы газообразных участников реакции при постоянных давлении и температуре.

Пример. Объем смеси монооксида углерода CO и кислорода $O_2$ равен 200 мл. После частичного превращения в монооксида углерода в диоксид углерода $CO_2$ объем смеси сократился до 150 мл, а объемная доля кислорода в ней составила 20 %. Рассчитайте объемный состав исходной смеси.

Решение. Заполняем сначала таблицу данными условия, обращая внимание на предлоги: «до» означает состояние, «на» − соответствует процессу. Далее ставим нули − для заведомо нулевых значений (например, исходное количество $CO_2$). Переводим все величины (в том числе выраженные в процентах) в объемы, так как в таблице должны быть значения только одной физической величины (объема).

| | CO | $O_2$ | $CO_2$ | $\sum$ |
|---|---|---|---|---|
| было | | | 0 | 200 |
| реагировало | | | | |
| стало | | 30 | | 150 |

Рассчитав разность суммарных объемов (200 – 150 = 50), получаем значение из второй строки. Это значение позволяет раскрыть все величины в строке «реагировало», поскольку они связаны друг с другом произведением изменения химической переменной на молярный объем:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2,$$

$$\Delta c V_m = -\frac{\Delta V_{CO}}{2} = -\frac{\Delta V_{O_2}}{1} = \frac{\Delta V_{CO_2}}{2} = \frac{\Delta V}{-2-1+2} = 50\ \text{мл},$$

откуда

$$\Delta V_{CO} = -100\ \text{мл},\ \Delta V_{O_2} = -50\ \text{мл},\ \Delta V_{CO_2} = 100\ \text{мл}:$$

| | CO | $O_2$ | $CO_2$ | $\sum$ |
|---|---|---|---|---|
| было | | | 0 | 200 |
| реагировало | –100 | –50 | 100 | –50 |
| стало | | 30 | | 150 |

Недостающие значения находим теперь сложением или вычитанием объемов, записанных в соседних строках:

| | CO | $O_2$ | $CO_2$ | $\sum$ |
|---|---|---|---|---|
| было | 120 | 80 | 0 | 200 |
| реагировало | –100 | –50 | 100 | –50 |
| стало | 20 | 30 | 100 | 150 |

Раскрыв таблицу, получаем ответы: 120 мл CO (или 60 % от 200 мл в сумме) и 80 мл $O_2$ (или 40 % от тех же 200 мл).

Замечание. При постоянных объеме системы и температуре изменение количества реагирующего вещества сопровождается изменением его парциального давления:

$$n_i = \frac{P_i V}{RT} \text{ и } \Delta n_i = \frac{\Delta P_i V}{RT}.$$

Тогда, умножив общее выражение изменения химической переменной на константу $\frac{RT}{V}$, получаем:

$$\Delta c\,\frac{RT}{V} = -\frac{\Delta P_A}{n_A} = -\frac{\Delta P_B}{n_B} = \frac{\Delta P_C}{n_C} = \frac{\Delta P_D}{n_D} = \frac{\Delta P}{\Delta n}$$

Заметим аналогию между этим выражением и полученными ранее для количеств вещества и объемов: в знаменателях обоих находятся стехиометрические коэффициенты. Это позволяет вновь применить таблицу, в которой для всех газообразных участников реакции приведены парциальные давления.

Пример. В закрытом сосуде при постоянных объеме и температуре находится озонированный кислород, содержащий 10 % $O_3$ (мол.) при давлении 1 атм. Рассчитайте давление в сосуде после полного разложения озона.

Решение. Уравнение реакции:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2.$$

Запишем данные условия в таблицу

| | $O_3$ | $O_2$ | $\sum$ |
|---|---|---|---|
| было | 0.1 | 0.9 | 1 |
| реагировало | –0.1 | | |
| стало | | | |

Недостающие значения в строке «реагировало» получим из уравнения:

$$\Delta c\,\frac{RT}{V} = -\frac{\Delta P_{O_3}}{2} = \frac{\Delta P_{O_2}}{3} = \frac{\Delta P}{-2+3} = 0.05\ атм$$

Окончательно (после сложения и вычитания значения в столбцах) таблица примет вид:

| | $O_3$ | $O_2$ | $\sum$ |
|---|---|---|---|
| было | 0.1 | 0.9 | 1 |
| реагировало | –0.1 | 0.15 | 0.05 |
| стало | 0 | 1.05 | 1.05 |

Из последней строки таблицы выписываем ответ: 1.05 атм.

<u>Замечание.</u> При постоянном объеме и при любой температуре с помощью таблицы можно оперировать с молярными концентрациями. Действительно, по определению молярности

$$C = \frac{n}{V},$$

а значит,

$$n_i = C_i V \quad \text{и} \quad \Delta n_i = \Delta C_i V.$$

Разделив выражение для расчета химической переменной на объем системы, получаем:

$$\frac{\Delta c}{V} = -\frac{\Delta C_A}{n_A} = -\frac{\Delta C_B}{n_B} = \frac{\Delta C_C}{n_C} = \frac{\Delta C_D}{n_D} = \frac{\Delta C}{\Delta n}.$$

Здесь вновь обнаруживается подобие выражений. Таким образом, по крайней мере четыре величины, а именно:

| | |
|---|---|
| $\Delta n_i$ | без ограничения общности |
| $\Delta V_i$ | при постоянных давлении и температуре для газов |
| $\Delta P_i$ | при постоянных объеме и температуре для газов |
| $\Delta C_i$ | при постоянном объеме для газов и растворов |

могут быть рассчитаны с помощью таблицы. Этот список включает только наиболее популярные величины, он не является исчерпывающим. Этот список можно дополнить другими величинами, доказав их пропорциональность количеству вещества и приняв при необходимости ряд ограничений.

**Установление формул веществ.** Пусть $A_xB_yC_z$ – простейшая формула соединения,

$$M_0 = x\,A(A) + y\,A(B) + z\,A(C) -$$

молярная масса указанной формульной единицы, где $A$ – атомные массы элементов.

Массовые доли $\omega$ элементов A, B и C в соединении будем определять такими равенствами:

$$w_A = \frac{x\,A(A)}{M_0};\;\; w_B = \frac{y\,A(B)}{M_0};\;\; w_C = \frac{z\,A(C)}{M_0}.$$

Для нахождения простейшей формулы по элементному составу, рассматривают отношение стехиометрических индексов:

$$x:y:z = \frac{w_A\,M_0}{A(A)} : \frac{w_B\,M_0}{A(B)} : \frac{w_C\,M_0}{A(C)} = \frac{w_A}{A(A)} : \frac{w_B}{A(B)} : \frac{w_C}{A(C)}$$

после сокращения на $M_0$ и

$$x:y:z = \frac{m_A}{A(A)} : \frac{m_B}{A(B)} : \frac{m_C}{A(C)}$$

в результате умножения числителя на массу соединения.

Полученные частные от деления далее делят на наименьшее из них, а далее умножают на ряд натуральных чисел до тех пор, пока погрешность округления полученных результатов до целых чисел не снизится до погрешности представления данных в условии задачи.

Пример 1. Оксид железа содержит 72.3 % железа по массе. Установите его простейшую формулу.

Решение. Пусть $Fe_xO_y$ − простейшая формула. Тогда

$$x:y = \frac{0.723}{56} : \frac{0.277}{16} = 0.0129 : 0.0173 =$$

$$= 1.00 : 1.34 = 2.00 : 2.68 = 3.00 : 4.02.$$

После деления на наименьшее из частных было получено соотношение атомов железа и кислорода в формульной единице, равное 1.00 : 1.34. Для получения формулы оксида железа эти значения нужно округлить до целых.

При первой попытке получается результат 1 : 1, что соответствовало бы формуле FeO. Такой ответ будет ошибочным, поскольку в условии задачи массовые доли указаны с точностью до трех значащих цифр, а округление числа 1.34 до целых приводит к погрешности во второй значащей цифре (в нашем случае десятые и сотые по правилам округления следует отбросить).

Следуя алгоритму, умножаем полученное отношение на 2. Полученный результат (2.00 : 2.68) также следует округлить до целых. Это приведет к формуле $Fe_2O_3$ и будет сопровождаться такой же погрешностью округления (числа 3.00 и 2.68 отличаются во второй значащей цифре). Умножение следует продолжать.

На следующем этапе в результате умножения на три приходим к соотношению 3.00 : 4.02. Округление этих чисел до целых дает 3 : 4, причем вторая значащая цифра (ноль в обоих числах) не изменяется. Отбрасывание третьей значащей цифры соответствует точности чисел в условии задачи. Это означает, что подбор множителей нужно прекратить и в ответе представить формулу $Fe_3O_4$.

Замечание 1. Для установления формулы вещества исходя из количества продуктов превращения применению этой методики предшествует расчет масс элементов, основанный на понятии химической переменной.

Замечание 2. Для установления истинной формулы $(A_xB_yC_z)_n$ значение $n$ находят из равенства

$$n = \frac{M}{M_0},$$

где $M-$ молярная масса истинного соединения. Ее значение находят из газовых законов, коллигативных свойств растворов или других источников.

Пример 2. При сгорании 1.1 г органического вещества в избытке кислорода получено 2.2 г углекислого газа и 0.9 г воды. Установите истинную формулу вещества, если плотность его паров по водороду равна 44.

Решение. Согласно стехиометрической схеме, отражающей превращения атомов углерода

$$[C] \rightarrow CO_2$$

$$\Delta c_1 = \frac{m(C)}{1 \cdot 12\ г/моль} = \frac{m(CO_2)}{1 \cdot 44\ г/моль},$$

масса атомов углерода в образце

$$m(C) = \frac{12\ г/моль \cdot 2.2\ г}{44\ г/моль} = 0.6\ г.$$

Аналогично для атомов водорода

$$2[H] \rightarrow H_2O$$

$$\Delta c_2 = \frac{m(H)}{2 \cdot 1\ г/моль} = \frac{m(H_2O)}{1 \cdot 18\ г/моль}$$

масса атомов водорода в образце

$$m(H) = \frac{2\ г/моль \cdot 0.9\ г}{18\ г/моль} = 0.1\ г.$$

Массу атомов кислорода рассчитаем из соображений материального баланса как разность масс соединения и входящих в него атомов углерода и водорода:

$$m(O) = 1.1\ г - 0.6\ г - 0.1\ г = 0.4\ г.$$

Теперь применяем стандартный алгоритм. Пусть $C_xH_yO_z$ – простейшая формула вещества. Тогда

$$x : y : z = \frac{0.6}{12} : \frac{0.1}{1} : \frac{0.4}{16} = 0.05 : 0.1 : 0.025 = 2 : 4 : 1.$$

Простейшая формула найдена равной $C_2H_4O$, $M_0$ = 44 г/моль. Молярная масса истинного соединения

$$M = 44 \cdot 2\ г/моль = 88\ г/моль.$$

Если представить молекулярную формулу в виде $(C_2H_4O)_n$, то

$$n = \frac{88\ г/моль}{44\ г/моль} = 2,$$

а значит, истинная формула имеет вид $C_4H_8O_2$.

Ответ: $C_4H_8O_2$.

**Закон эквивалентов.** Традиционные стехиометрические расчеты основаны на понятии химической переменной и требуют знания коэффициентов в химическом уравнении.

Оказывается, что стехиометрические расчеты можно выполнять и в случае, если стехиометрические коэффициенты неизвестны, или их трудно найти, или хочется проявить изящество и уклониться от их подбора, или вообще найти сами коэффициенты в результате стехиометрического расчета. Это возможно на основании закона эквивалентов.

Понятие эквивалента вытекает из анализа элементарного стехиометрического события, которым может быть:

1. Образование одной ковалентной связи по обменному или донорно-акцепторному механизму.
2. Возникновение или слияние одной пары однозарядных ионов, а также обмен однозарядными ионами.
3. Передача одного электрона от восстановителя к окислителю.

Элементарное стехиометрическое событие происходит в общем случае при участии нескольких реагентов и приводит к образованию нескольких продуктов реакции. Поэтому оно характеризует в первую очередь химическое превращение, а не конкретное вещество.

Протекание элементарного стехиометрического события означает совершение одного единичного эквивалента взаимодействия, а 1 моль элементарных стехиометрических событий соответствует 1 моль эквивалентов взаимодействия.

Количество вещества эквивалентов взаимодействия $\Delta n_{эк}$ пропорционально изменению химической переменной $\Delta\chi$, и обе эти величины не зависят от выбора участника реакции и характеризуют взаимодействие в целом:

$$\Delta n_{эк} = z_0\,\Delta c\ .$$

Коэффициент пропорциональности $z_o$ называется эквивалентным числом (множителем, фактором) реакции.

Количество вещества эквивалентов взаимодействия измеряется в молях. Для того чтобы отличить количество вещества эквивалентов взаимодействия $\Delta n_{эк}$ от количества вещества участника реакции $\Delta n$, первое иногда выражают в эквивалентах (сокращенно: «экв»), а второе всегда выражают в молях. Размерности этих величин по сути одинаковы и, встречаясь в выражениях в виде отношения, могут быть сокращены. Так, эквивалентное число реакции $z_0$ может иметь размерность экв/моль, а может с полным на то основанием считаться безразмерной величиной.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих понятие эквивалентного множителя.

Пример 1. Определите эквивалентное число процессов образования молекул хлороводорода и аммиака из атомов.

Решение.

$$H + Cl \rightarrow HCl \qquad z_0 = 1.$$

Образование молекулы хлороводорода сопровождается возникновением одной ковалентной связи по обменному механизму. Задав произвольное значение $\Delta\chi$, например, $\Delta\chi = 1$ моль, обнаруживаем, что в результате такого изменения химической переменной произошло образование 1 моль электронных пар, что соответствует $\Delta n_{эк} = 1$ экв взаимодействия. Тогда по определению $z_0 = 1$ экв/моль или просто $z_0 = 1$.

В случае образования молекулы аммиака из атомов

$$3H + N \rightarrow NH_3 \qquad z_0 = 3.$$

Приняв снова произвольно $\Delta\chi = 1$ моль, получаем, что в результате такого изменения химической переменной образуется 3 моль одинарных связей между атомами водорода и азота, а значит, произошло $\Delta n_{эк} = 3$ экв элементарных стехиометрических событий. Теперь $z_0 = 3$ экв/моль или $z_0 = 3$.

Заметим, что увеличение $\Delta\chi$ в несколько раз будет приводить к такому же возрастанию $\Delta n_{эк}$, так что эквивалентное число $z_0$ не изменится. Количество вещества эквивалентов взаимодействия $\Delta n_{эк}$ и изменение химической переменной $\Delta\chi$ являются экстенсивными величинами, тогда как эквивалентное число $z_0$ интенсивно.

Здесь и далее в аналогичных случаях будет оказываться, что для нахождения эквивалентного числа достаточно подсчитать число новых одинарных ковалентных связей, которые образуются в отраженном уравнением химическом акте.

Пример 2. Найдите эквивалентное число следующих реакций:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$
$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$$

Решение. Определим число образовавшихся ковалентных связей, при необходимости записав структурные формулы веществ. Это позволит найти значения $z_0$. Правильность результата можно проверить, задав произвольно $\Delta\chi$ и подсчитав $\Delta n_{эк}$.

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \qquad z_o = 2$$
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad z_o = 4$$
$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl \qquad z_o = 2$$
$$C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 \qquad z_o = 4$$

Заметим, что число образовавшихся ковалентных связей равно числу распавшихся. Одну двойную связь следует уподобить двум одинарным, одну тройную – трем одинарным. Нахождение числа образовавшихся и разорвавшихся связей можно использовать для проверки правильности расчета $z_0$.

Пример 3. Найдите эквивалентное число следующих ионных реакций:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$$
$$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

Решение. Эквивалентное число определяется числом пар однозарядных ионов, которые образовались в результате электролитической диссоциации. Двухзарядный ион эквивалентен двум однозарядным.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \qquad z_o = 1$$
$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^- \qquad z_o = 3$$
$$BaSO_4 \rightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-} \qquad z_o = 2$$

Пример 4. Найдите эквивалентное число следующих реакций ионного обмена:

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$
$$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Ba(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow BaHPO_4 + 2H_2O$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O$$
$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF$$

Решение. Эквивалентное число этих реакций определяется числом и суммарным зарядом обменивающихся катионов или анионов. Их суммарные заряды равны, и это можно использовать для проверки правильности расчета.

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O \qquad z_o = 1$$
$$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \qquad z_o = 1$$
$$Ca(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O \qquad z_o = 2$$
$$Ba(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow BaHPO_4 + 2H_2O \qquad z_o = 2$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O \qquad z_o = 6$$
$$Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O \qquad z_o = 4$$
$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 \rightarrow 5CaSO_4 + 3H_3PO_4 + HF \qquad z_o = 10$$

<u>Пример 5.</u> Найдите эквивалентное число следующих процессов комплексообразования:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$$
$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$$
$$Cr^{3+} + 6OH^- \rightarrow Cr(OH)_6^{3-}$$
$$Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_6^{3-}$$

Решение. Эквивалентное число этих реакций определяется числом одинарных ковалентных связей, возникших в полученных частицах:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \qquad z_o = 1$$
$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \qquad z_o = 3$$
$$Cr^{3+} + 6OH^- \rightarrow Cr(OH)_6^{3-} \qquad z_o = 6$$
$$Cr(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_6^{3-} \qquad z_o = 3$$

<u>Пример 6.</u> Найдите эквивалентное число следующих окислительно-восстановительных реакций:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Решение. Эквивалентное число определяется числом электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем:

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $\quad z_o = 2$

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $\quad z_o = 8$

$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$ $\quad z_o = 10$

Количество вещества эквивалентов взаимодействия, совершаемое в ходе реакции $\Delta n_{эк}$, распространяют в одинаковой мере на каждый из ее участников:

$$n_A A + n_B B \rightarrow n_C C + n_D D$$

$$\Delta n_{эк} = \Delta n_{эк}(A) = \Delta n_{эк}(B) = \Delta n_{эк}(C) = \Delta n_{эк}(D)$$

Это положение отражает закон эквивалентов в наиболее общей форме.

Установим связь между количеством вещества эквивалентов взаимодействия $\Delta n_{эк}$, а значит, и $\Delta n_{эк}(A)$, $\Delta n_{эк}(B)$, $\Delta n_{эк}(C)$ или $\Delta n_{эк}(D)$, с другими используемыми в стехиометрии величинами. В ходе дальнейшего рассуждения все выражения будут записаны для вещества $A$. По закону эквивалентов они верны для любого участника реакции.

Отношение количества вещества эквивалентов взаимодействия к количеству вещества данного участника реакции называется эквивалентным числом (множителем, фактором) этого вещества:

$$z(A) = \frac{\Delta n_{эк}(A)}{\Delta n(A)} = \frac{\Delta n_{эк}}{\Delta n(A)}$$

Получаем второе выражение для количества веществ эквивалентов взаимодействия:

$$\Delta n_{эк} = z\,\Delta n\,.$$

Здесь $\Delta n_{эк}$ выражена не через химическую переменную, а через количество вещества участника реакции. Эквивалентное число можно считать безразмерной величиной:

$$[z] = \frac{экв}{моль} = 1.$$

Полагая в этом выражении по определению количества вещества

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M},$$

получаем третье выражение для $\Delta n_{эк}$:

$$\Delta n_{эк} = z\,\Delta n = z\frac{\Delta m}{M} = \frac{\Delta m}{\left(\dfrac{M}{z}\right)} = \frac{\Delta m}{M_Э},$$

где

$$M_Э = \frac{M}{z} -$$

молярная масса эквивалента вещества, или эквивалентная масса вещества. Размерность молярной массы эквивалента

$$[M_Э] = \frac{г}{экв} = \frac{г}{моль}.$$

Замечание. Молярную массу эквивалента также записывают без указания подстрочного индекса при символе $M$, то есть как молярную массу вещества. Для того чтобы отличить молярную массу вещества от молярной массы эквивалента, указывают в скобках, для какой условной частицы она рассчитана. Так, для молярной массы эквивалента ионов кальция, для которых $z = 2$, можно написать:

$$M_Э(Ca) = \frac{M(Ca)}{z(Ca)} = \frac{40\ г/моль}{2\ экв/моль} = 20\ г/экв,$$ а лучше

$$M\left(\frac{1}{2}Ca\right) = \frac{M(Ca)}{z(Ca)} = \frac{40\ г/моль}{2} = 20\ г/моль.$$

Четвертое выражение для $\Delta n_{эк}$ получим из определения молярного объема:

$$\Delta n = \frac{\Delta V}{V_m}.$$

Аналогично предыдущему

$$\Delta n_{эк} = z\,\Delta n = z\frac{\Delta m}{V_m} = \frac{\Delta m}{\left(\frac{V_m}{z}\right)} = \frac{\Delta m}{V_Э},$$

где

$$V_Э = \frac{V_m}{z} -$$

молярный объем эквивалента вещества, или эквивалентный оббьем вещества. Его размерность

$$[V_Э] = \frac{л}{экв} = \frac{л}{моль}.$$

Подобно молярной массе эквивалента, расчет молярного объема эквивалента (на примере молярного объема водорода при нормальных условиях, для которого в большинстве случаев $z = 2$) оформляют следующими записями:

$$V_Э(H_2) = \frac{V_m(H_2)}{z(H_2)} = \frac{22.4\ л/моль}{2\ экв/моль} = 11.2\ л/экв, \text{ а лучше}$$

$$V_m\left(\frac{1}{2}H_2\right) = \frac{V_m(H_2)}{z(H_2)} = \frac{22.4\ л/моль}{2} = 11.2\ л/моль.$$

Пусть $V_p$ – объем раствора, содержащий растворимое вещество в количестве, достаточном для реализации количества вещества эквивалентов взаимодействия $\Delta n_{эк}$. Отношение этих величин:

$$C_н = \frac{\Delta n_{эк}}{V_p}$$

называется эквивалентной, или нормальной, концентрацией вещества в растворе, или кратко нормальностью раствора. Согласно этому определению получим пятое выражение для $\Delta n_{эк}$:

$$\Delta n_{эк} = C_н V_p .$$

Размерность нормальной концентрации

$$[C_н] = \frac{экв}{л} = \frac{моль}{л} .$$

Для того чтобы отличить эквивалентную концентрацию от молярной, указывают, к каким условным частицам она относится, например:

$$C_н\left(\frac{1}{2}Ca\right) = 0.2\ моль/л$$

Замечание. В химической литературе размерность *экв/л* записывают в виде *н*. Размерность *н.*, в отличие от *экв/л*, не употребляют с кратными и дольными приставками.

В процессе электролиза, представляющего собой окислительно-восстановительный процесс, прохождение через электролит заряда, соответствующего 1 моль электронов, будет равносильно превращению 1 экв веществ, претерпевших электрохимическое превращение. Заряд 1 моль электронов называется постоянной Фарадея

$$F = e_0\, N_A = 96484.56\ Кл/моль .$$

Количество вещества электронов, участвовавших в процессе электролиза, можно выразить через количество электричества и силу тока следующим образом:

$$n_e = \frac{N_e}{N_A} = \frac{e_0\, N_e}{e_0\, N_A} = \frac{q}{F} = \frac{I\, t}{F} .$$

Здесь $q$ – количество электричества, $I$ – сила тока, $t$ – время. Если для постоянного электрического тока

$$q = I\, t ,$$

то для изменяющегося во времени по закону $I(t)$ тока

$$q = \int_{T_1}^{T_2} I(t)\, dt .$$

Шестое выражение для количества вещества эквивалентов взаимодействия

$$\Delta n_{эк} = n_e = \frac{q}{F}.$$

Объединяя все полученные равенства, получаем выражение для количества вещества эквивалентов взаимодействия через различные физические величины:

$$\Delta n_{эк} = z_0\,\Delta c = z\,\Delta n = \frac{\Delta m}{M_Э} = \frac{\Delta V}{V_Э} = C_н V_р = \frac{q}{F}.$$

Любые два фрагмента этого равенства, записанные для любых произвольных участников реакции, равны между собой согласно сформулированному выше закону эквивалентов. Такой способ составления математических выражений позволяет получить соотношения, востребованные при решении практических задач.

<u>Пример 7.</u> Получите выражение, связывающее между собой массы участвующих в реакции веществ.

Решение. Приравниваем друг другу фрагменты с массами, записанные для того и другого вещества:

$$\Delta n_{эк} = \left.\frac{\Delta m}{M_Э}\right|_A = \left.\frac{\Delta m}{M_Э}\right|_B,$$

или

$$\frac{\Delta m(A)}{M_Э(A)} = \frac{\Delta m(B)}{M_Э(B)}.$$

Массы участвующих в реакциях веществ пропорциональны их эквивалентным массам. В химической литературе эту формулу представляют как выражение закона эквивалентов.

<u>Пример 8.</u> Получите выражение, позволяющее рассчитать массу вещества, необходимого для приготовления раствора заданной нормальности и объема.

Решение. Приравняем фрагмент с массой фрагменту с объемом раствора, записанные для одного и того же вещества:

$$\Delta n_{эк} = \frac{\Delta m}{M_Э} = C_н V_р .$$

Далее получаем явное выражение для массы растворенного вещества, которую нужно перевести в раствор:

$$\Delta m = C_н V_р M_Э .$$

Пример 9. Получите выражение, связывающее объемы реагирующих без остатка растворов, например, кислоты и щелочи.

Решение. Приравняем друг другу фрагменты с эквивалентной концентрацией, записанные для участников реакции в растворе:

$$\Delta n_{эк} = C_н V_р \big|_{кисл} = C_н V_р \big|_{щел},$$

или в другом виде

$$\frac{C_{кисл}}{C_{щел}} = \frac{V_{щел}}{V_{кисл}} .$$

Любая из этих форм записи представляет собой основное уравнение титриметрического анализа.

Пример 10. Получите выражение, связывающее массу выделяющегося при электролизе вещества (например, металла) с количеством электричества.

Решение.

$$\Delta n_{эк} = \frac{\Delta m}{M_Э} = \frac{q}{F},$$

или в равносильной форме

$$\Delta m = \frac{M_Э}{F} q = \frac{M_Э}{F} I\, t .$$

Получена математическая формулировка закона Фарадея, которая логически является частным случаем закона эквивалентов.

Пример 11. Примените закон эквивалентов для нахождения коэффициентов в уравнении реакций.

Решение. Приравняем друг другу следующие два фрагмента,

$$\Delta n_{эк} = z_0\,\Delta c = z\,\Delta n.$$

Тогда

$$\frac{z_o}{z} = \frac{\Delta n}{\Delta c} = n\ .$$

Установив эквивалентные множители двух (например, $z_A$ и $z_B$) или более участников реакции и выбрав в качестве $z_0$ наименьшее общее кратное этих чисел

$$z_0 = НОК(z_A,\, z_B),$$

получаем необходимые целочисленные значения стехиометрических коэффициентов.

Пример 12. Получите выражение, связывающее молярную и нормальную концентрации.

Решение. Приравняем два фрагмента:

$$\Delta n_{эк} = z\,\Delta n = C_н V_p.$$

Далее выразим отношение

$$C = \frac{\Delta n}{V} = \frac{C_н}{z}.$$

Таким образом, молярная и нормальная концентрация отличаются в $z$ раз.

Пример 13. Рассчитайте эквивалентные массы участников реакции

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2.$$

Решение. Основываясь на числе отданных и принятых электронов, получим $z_0 = 6$. Эквивалентные множители участников реакции найдем, используя стехиометрические коэффициенты. Далее с их помощью рассчитаем эквивалентные массы.

$$z(Al) = \frac{z_0}{n(Al)} = \frac{6}{2} = 3,$$

$$M_Э(Al)=\frac{M(Al)}{z(Al)}=\frac{27\ г/моль}{3}=9\ г/моль,$$

$$z(H_2SO_4)=\frac{z_0}{n(H_2SO_4)}=\frac{6}{3}=2,$$

$$M_Э(H_2SO_4)=\frac{M(H_2SO_4)}{z(H_2SO_4)}=\frac{98\ г/моль}{2}=49\ г/моль,$$

$$z(Al_2(SO_4)_3)=\frac{z_0}{n(Al_2(SO_4)_3)}=\frac{6}{1}=6,$$

$$M_Э(Al_2(SO_4)_3)=\frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{z(Al_2(SO_4)_3)}=\frac{342\ г/моль}{6}=57\ г/моль,$$

$$z(H_2)=\frac{z_0}{n(H_2)}=\frac{6}{3}=2,$$

$$M_Э(H_2)=\frac{M(H_2)}{z(H_2)}=\frac{2\ г/моль}{2}=1\ г/моль.$$

Читателю на этом примере предлагается самому убедиться, насколько эти результаты соответствуют приводимым в химической литературе положениям и правилам:

1. Для расчета эквивалентной массы металла нужно разделить его атомную массу на валентность.
2. Эквивалентная масса кислоты равна частному от деления ее молярной массы на основность.
3. Эквивалентная масса соли равна частному от деления ее молярной массы на произведение числа атомов металла на его валентность.
4. Эквивалентная масса водорода равна 1 *г/моль*.

К сожалению, эти правила применимы не всегда и требуют уточнения. Так, эквивалентное число кислоты равно ее основности не всегда, а, например, в случае превращения кислоты в среднюю соль по реакции нейтрализации. Поэтому точнее определять эквивалентное число кислоты в обменных реакциях числом атомов водорода, подвергшихся превращению.

Эквивалентное число соли в обменных реакциях не всегда равно произведению числа атомов металла на его валентность. Это произведение является, по-видимому, максимальным значением эквивалентного числа. В ряде случаев эквивалентный множитель может принимать меньшие значения. Например, так произойдет, если действием кислоты средняя соль превращается в кислую.

Эквивалентная масса водорода принимается равной 1 *г/моль* по определению. Так, эквивалентом вещества называют такое его количество, которое без остатка реагирует с 1 моль атомов водорода (т. е. с 1 г водорода) или замещает такое его количество в соединениях. Применение этого положения как определения эквивалента приводит к противоречиям. Так, для реакции

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$

находим $z_0 = 1$, $z(H_2) = 1$ и $M_Э(H_2) = 2$ *г/моль*. Во избежание возможных ошибок определять эквивалент через количество какого-либо вещества (как, например, водорода) не следует.

Еще опаснее определять эквивалент количествами сразу двух веществ. Так, в ряде источников эквивалент вещества связывают с 1 г водорода и 8 г кислорода. Противоречие обнаруживается следующим образом. Согласно такому определению, 1 г водорода в соединениях должен соответствовать 8 г кислорода. Это верно, в частности, в случае воды, но неверно для пероксида водорода, где соотношение масс атомов другое.

Таким образом, нужно отказаться от объектно-ориентированных определений эквивалента и связывать понятие эквивалента с элементарным стехиометрическим событием.

Не следует также применять понятие эквивалента к веществу вне связи с его химическим превращением. Эквивалентное число вещества определяется не только его природой, но и характером изменений, причем первостепенным в понятии эквивалента является все-таки превращение вещества. Вещества эквивалентны друг другу не благодаря факту существования, а вследствие их подобия в химических процессах.

В заключение приведем два замечания, полезных при решении практических задач с привлечением закона эквивалентов.

Замечание 1. При образовании бинарного соединения из простых веществ по реакции

$$aA + bB \rightarrow A_aB_b$$

на основании закона эквивалентов

$$\Delta n_{эк} = \frac{\Delta m(A)}{M_Э(A)} = \frac{\Delta m(B)}{M_Э(B)} = \frac{\Delta m(A_aB_b)}{M_Э(A_aB_b)}.$$

Согласно закону сохранения массы

$$\Delta m(A_aB_b) = \Delta m(A) + \Delta m(B) = \frac{\Delta m(A_aB_b)}{M_Э(A_aB_b)} \cdot M_Э(A) + \frac{\Delta m(A_aB_b)}{M_Э(A_aB_b)} \cdot M_Э(B) =$$

$$= \frac{\Delta m(A_aB_b)}{M_Э(A_aB_b)} \cdot \left(M_Э(A) + M_Э(B)\right).$$

После деления на $\Delta m(A_aB_b)$ получаем:

$$M_Э(A_aB_b) = M_Э(A) + M_Э(B).$$

Эквивалентная масса бинарного соединения, получаемого их простых веществ, является суммой эквивалентных масс входящих в его состав элементов независимо от стехиометрических индексов.

Замечание 2. В ходе решения задач применением закона эквивалентов атомную массу элемента можно оценить из правила Дюлонга-Пти (с относительной погрешностью около 10 – 15 %): молярная теплоемкость большинства простых твердых веществ с трехмерной кристаллической структурой примерно постоянна и равна

$$c = c_{уд} \cdot M = 26\ \frac{Дж}{моль \cdot K}.$$

Исходным данным является удельная теплоемкость простого вещества, значение которой указывается в задаче.

# СТЕХИОМЕТРИЯ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

***Конспект лекций по курсу неорганической химии***

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подписано в печать . Формат 6084 1/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . Уч-изд. л.
Заказ № . Тираж 150 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01