

Лекция №4 ЭКВИВАЛЕНТЫ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Основные понятия и законы: эквивалент, фактор эквивалентности, моль эквивалентов, мольная масса эквивалента, мольный объем эквивалента, количество вещества эквивалента, закон эквивалентов.

Перечень умений: находить фактор эквивалентности и составлять формулы эквивалентов простых и сложных веществ; производить количественные расчеты, используя понятие эквивалента и закон эквивалентов.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в реакциях соединения, замещения и в кислотно-основных реакциях равноценна (т.е. способна соединиться, замещаться, реагировать) одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

Число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества A является в данной реакции эквивалентом, называется *фактором эквивалентности* f_A . Фактор эквивалентности записывают как простую дробь вида $f_A = 1/q$, где q – целое число: $q = 1, 2, 3, \dots$. Формулу эквивалента $\mathcal{E}(A)$ вещества A можно записать как $\mathcal{E}(A) = f_A \cdot A$.

Фактор эквивалентности простых веществ можно определить через их *валентность*:

$$f_A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (1)$$

где $N(A)$ – число атомов в формуле простого вещества A . Следовательно, эквивалент простого вещества A :

$$\mathcal{E}(\text{пр.в} - \text{во}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(A) \cdot \text{валентность}} \cdot A \quad (2)$$

Например, валентность Ca равна двум, а Na – единице, следовательно:

$$\mathcal{E}(\text{Ca}) = f_{\text{Ca}} \cdot \text{Ca} = 1/2 \cdot \text{Ca}, \quad \mathcal{E}(\text{Na}) = f_{\text{Na}} \cdot \text{Na} = 1/1 \cdot \text{Na}$$

Молекула кислорода состоит из двух атомов (O_2), каждый из которых двухвалентен. Отсюда эквивалент молекулярного кислорода:

$$\mathcal{E}(\text{O}_2) = f_{\text{O}_2} \cdot \text{O}_2 = \frac{1}{2 \cdot 2} \text{O}_2 = \frac{1}{4} \text{O}_2$$

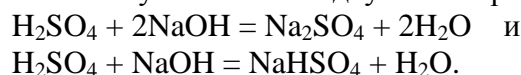
Контрольные вопросы. Что означает запись: $1/3 \cdot \text{Fe}$? В соответствии с данными определениями объясните физический смысл входящих в эту запись цифр и символов. Может ли быть другой эквивалент у железа (если есть, то какой)? Определите эквивалент озона O_3 .

Для кислот фактор эквивалентности определяется по их основности – числу ионов водорода, обменивающихся в данной реакции на основные остатки.

$$f_A = \frac{1}{\text{основность}} \quad (3)$$

$$\mathcal{E}(\text{к-та}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{основность}} \cdot A \quad (4)$$

Многоосновные кислоты могут иметь различные эквиваленты в зависимости от числа обмениваемых ионов водорода в данной конкретной химической реакции. Например, серная кислота может участвовать в двух типах реакций с едким натром:



В первой реакции молекула серной кислоты обменивает два иона водорода на ионы натрия, а во второй – только один. Следовательно, эквивалент серной кислоты в первой реакции:

$$\mathcal{E}(H_2SO_4) = f_{H_2SO_4} \cdot H_2SO_4 = \frac{1}{2} H_2SO_4$$

а во второй реакции:

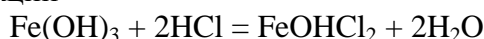
$$\mathcal{E}(H_2SO_4) = f_{H_2SO_4} \cdot H_2SO_4 = \frac{1}{1} H_2SO_4.$$

Фактор эквивалентности оснований находят по их кислотности – количеству гидроксид-ионов OH^- , обмениваемых в данной реакции на кислотные остатки. В соответствии с уравнением реакции: $H^+ + OH^- = H_2O$ один гидроксид-ион соответствует, т.е. эквивалентен одному иону водорода. Следовательно:

$$f_A = \frac{1}{\text{кислотность}} \quad (5)$$

$$\mathcal{E}(\text{осн.}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{\text{кислотность}} \cdot A \quad (6)$$

Например, в реакции



На кислотные остатки – хлорид-ионы Cl^- обмениваются два иона OH^- и, следовательно:

$$f_{Fe(OH)_3} = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}(Fe(OH)_3) = f_{Fe(OH)_3} \cdot Fe(OH)_3 = \frac{1}{2} \cdot Fe(OH)_3$$

Эквивалент однокислотного основания есть реальная частица – молекула этого основания. Например, эквивалент гидроксида натрия:

$$\mathcal{E}(NaOH) = f_{NaOH} \cdot NaOH = \frac{1}{1} \cdot NaOH$$

Аналогично реальными частицами являются и эквиваленты одноосновных кислот.

Для солей факторы эквивалентности и эквиваленты часто рассчитывают по следующим формулам:

$$f_A = \frac{1}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} = \frac{1}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \quad (7)$$

$$\mathcal{E}(\text{соль}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} \cdot A = \frac{1}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \cdot A, \quad (8)$$

где $N_{O/O}$ и $N_{K/O}$ – соответственно число основных и кислотных остатков в формуле соли, а $Z_{O/O}$ и $Z_{K/O}$ – соответственно их заряды, взятые по абсолютной величине.

Аналогичные формулы можно записать и для оксидов:

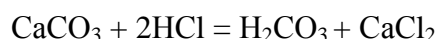
$$f_A = \frac{1}{N(O) \cdot 2} = \frac{1}{N(\mathcal{E}) \cdot Z(\mathcal{E})} \quad (9)$$

$$\mathcal{E}(\text{окс.}A) = f_A \cdot A = \frac{1}{N(O) \cdot 2} \cdot A = \frac{1}{N(\mathcal{E}) \cdot Z(\mathcal{E})} \cdot A, \quad (10)$$

где $N(\mathcal{E})$ и $N(O)$ – соответственно число атомов элемента и кислорода в формуле оксида, а $Z(\mathcal{E})$ и 2 – заряды ионов элемента и кислорода.

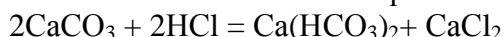
Следует иметь в виду, что формулы (1), (2), (7) – (10) дают выражения только для минимальных значений факторов эквивалентности и соответственно для минимальных эквивалентов. Помните: *эквивалент и фактор эквивалентности зависят от конкретного вида реакции, в которой участвует данное вещество.*

Например, для карбоната кальция $CaCO_3$ по формулам (7) и (8) получим: $f_{CaCO_3} = 1/2$ и $\mathcal{E}(CaCO_3) = f_{CaCO_3} \cdot CaCO_3 = 1/2 \cdot CaCO_3$. Таков эквивалент $CaCO_3$, например, в следующей реакции:



В которой к кислотному остатку соли присоединяется максимально возможное число ионов H^+ – два.

Но взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой может протекать и по иной реакции (для чего достаточно изменить стехиометрическое соотношение реагентов):



В последней реакции на две молекулы соли $CaCO_3$ приходится две молекулы HCl и к каждому кислотному остатку – карбонат-иону CO_3^{2-} присоединяется только один ион водорода. Следовательно, $f_{CaCO_3} = 1/1$ и $\mathcal{E}(CaCO_3) = f_{CaCO_3} \cdot CaCO_3 = 1/1 \cdot CaCO_3$, т.е. в данной реакции эквивалент соли есть реальная частица – «молекула» $CaCO_3$.

Таким образом, применение формулы (7) дает минимальное значение фактора эквивалентности. Задача: определите эквивалент данного вещества, вообще говоря, является неоднозначной – всегда необходимо указывать, в какой реакции участвует это вещество.

Необходимо помнить, что в соответствии с номенклатурой IUPAC эквивалент – это частица: реальная или некоторая ее доля. (Ранее под эквивалентом понимали такое количество массовых единиц вещества, которое соединяется или замещает без остатка 1,008 массовую единицу водорода). Это позволяет по общим правилам (см. раздел 1) ввести понятия моля, количества вещества (числа молей), мольной массы, мольного объема эквивалентов.

Так, если взять $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ реальных или условных частиц, отвечающих эквиваленту, мы получим *моль эквивалентов* (аналогично молю атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.).

Мольная масса эквивалентов $M(f_A \cdot A)$ или $M_{э\text{кв}}(A)$ вещества A (прежнее название – эквивалентная масса вещества A) есть масса одного моля эквивалентов. Она равна произведению фактора эквивалентности f_A на мольную массу $M(A)$ этого вещества:

$$M_{э\text{кв}}(A) = M(f_A \cdot A) = f_A \cdot M(A), \text{ г/моль}$$

Используя уравнения (1), (3), (5), (7) и (9), можно записать:

$$\text{для простого вещества: } M_{э\text{кв}}(A) = \frac{M(A)}{N(A) \cdot \text{валентность}} \quad (11)$$

$$\text{для оксида: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N(O) \cdot 2} = \frac{M(A)}{N(\mathcal{O}) \cdot Z(\mathcal{O})} \quad (12)$$

$$\text{для кислоты: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{основность}} \quad (13)$$

$$\text{для основания: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{\text{кислотность}} \quad (14)$$

$$\text{для соли: } M_{э\text{кв}}(A) = f_A \cdot M(A) = \frac{M(A)}{N_{O/O} \cdot Z_{O/O}} = \frac{M(A)}{N_{K/O} \cdot Z_{K/O}} \quad (15)$$

Например, мольные массы эквивалентов серной кислоты H_2SO_4 в зависимости от значений, которые принимают факторы эквивалентности в конкретной реакции, могут быть:

$$\text{а) } M_{э\text{кв}}(H_2SO_4) = M(1/2 \cdot H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль};$$

$$\text{б) } M_{э\text{кв}}(H_2SO_4) = M(1/1 \cdot H_2SO_4) = 1/1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль}.$$

Аналогично находят и мольный объем эквивалентов $V_m(f_A \cdot A)$ или $V_{э\text{кв}}(A)$ (прежнее название – эквивалентный объем):

$$V_{э\text{кв}}(A) = V_m(f_A \cdot A) = f_A \cdot V_m(A),$$

где $V_m(A)$ – мольный объем вещества A ; для газообразных веществ при нормальных условиях $V_m(A) = 22,4$ л. Например, мольный объем эквивалента H_2 в реакции (а) примера 3 равен:

$$V_{э\text{кв}}(H_2) = V_m(1/2 \cdot H_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Количество вещества эквивалентов (число молей эквивалентов) $n_{\text{эКВ}}(A)$ или $n(f_A \cdot A)$ можно вычислить, зная массу вещества $m(A)$ и молярную массу $M(f_A \cdot A)$ эквивалента:

$$n_{\text{эКВ}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{m(A)}{M(f_A \cdot A)} = \frac{m(A)}{f_A \cdot M(A)}, \text{ моль} \quad (16)$$

Число молей эквивалентов газообразного вещества можно вычислить через объем $V(A)$ газа и молярный объем эквивалента $V_m(f_A \cdot A)$:

$$n_{\text{эКВ}}(A) = n(f_A \cdot A) = \frac{V(A)}{V_m(f_A \cdot A)} = \frac{V(A)}{f_A \cdot V_m(A)}, \text{ моль} \quad (17)$$

Понятие эквивалента имеет важное значение в связи с фундаментальной ролью в химии *закона эквивалентов: числа эквивалентов всех веществ, участвующих в данной реакции одинаковы.*

Для химической реакции общего вида



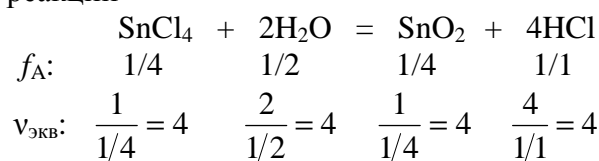
можно записать, используя обозначения ν для числа условных частиц и $\nu_{\text{эКВ}}$ для числа эквивалентов ($\nu_{\text{эКВ}}(A) = \nu(f_A \cdot A)$):

$$\nu_{\text{эКВ}}(A) = \nu_{\text{эКВ}}(B) = \dots = \nu_{\text{эКВ}}(C) = \nu_{\text{эКВ}}(D) = \dots$$

Числа молей эквивалентов нетрудно найти, зная факторы эквивалентности и стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции:

$$\nu_{\text{эКВ}}(A) = \frac{a}{f_A}, \quad \nu_{\text{эКВ}}(B) = \frac{b}{f_B}, \quad \nu_{\text{эКВ}}(C) = \frac{c}{f_C}, \quad \nu_{\text{эКВ}}(D) = \frac{d}{f_D} \quad (19)$$

Например, в реакции



Из закона эквивалентов следует, что *молярная масса эквивалентов сложного вещества равна сумме молярных масс эквивалентов, входящих в него частей.* Например, молярная масса эквивалентов оксида равна сумме молярной массы эквивалентов элемента и молярной массы эквивалентов кислорода.

Закон эквивалентов широко используется в стехиометрических расчетах. При этом часто даже нет необходимости записывать уравнения реакций, что значительно упрощает многие расчеты.