

ЛЕКЦИЯ 3 (5 ЧАСОВ)

ЭКВИВАЛЕНТ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Эквивалентом вещества называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Примеры.

В соединении HCl на один моль атомов водорода приходится один моль атомов хлора. Следовательно, эквивалент хлора равен 1 моль атомов хлора.

В соединении H₂O на один моль атомов водорода приходится $\frac{1}{2}$ моля атомов кислорода. Следовательно, эквивалент кислорода равен $\frac{1}{2}$ моля атомов кислорода.

В соединении NH₃ на один моль атомов водорода приходится $\frac{1}{3}$ моля атомов азота, поэтому эквивалентом азота в данном соединении является $\frac{1}{3}$ моля атомов азота.

Эквивалентной массой называется масса одного эквивалента вещества.

Так, в рассмотренных примерах эквивалентная масса хлора равна массе одного моля атомов хлора, т.е. 35,5 г/моль, эквивалентная масса кислорода – массе $\frac{1}{2}$ моля атомов кислорода, т.е. $\frac{16}{2} = 8$ г/моль, а эквивалентная масса азота – массе $\frac{1}{3}$ моля атомов азота, т.е. $\frac{14}{3} = 4,67$ г/моль.

Эквивалентная масса простого вещества или элемента равна молярной массе атома элемента, деленной на валентность:

$$m_{\text{э}} = \frac{A}{V}, \text{ г/моль} \quad (1)$$

Например, для алюминия $m_{\text{э}}(\text{Al}) = \frac{A_{\text{Al}}}{V} = \frac{27}{3} = 9$ г/моль

для кислорода $m_{\text{э}}(\text{O}) = \frac{A_{\text{O}}}{V} = \frac{16}{2} = 8$ г/моль

для хлора $m_{\text{э}}(\text{Cl}) = \frac{A_{\text{Cl}}}{V} = \frac{35,5}{1} = 35,5$ г/моль

Эквивалентная масса сложного вещества может быть рассчитана двумя способами.

Оксиды. 1-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot V}, \quad (2)$$

где: $M_{\text{оксида}}$ – молярная масса оксида, г/моль;

n – число атомов оксидообразующего элемента в молекуле оксида;

V – валентность этого элемента в данном оксиде.

Например: $m_{\text{э}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \cdot 3} = \frac{27 \cdot 2 + 16 \cdot 3}{6} = \frac{102}{6} = 17 \text{ г/моль}$

$$m_{\text{э}}(\text{PbO}) = \frac{M_{\text{PbO}}}{1 \cdot 2} = \frac{207,2 + 16}{2} = 111,6 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}(\text{PbO}_2) = \frac{M_{\text{PbO}_2}}{1 \cdot 4} = \frac{207,2 + 16 \cdot 2}{4} = 59,8 \text{ г/моль}$$

Оксиды. 2-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}(\text{оксида}) = m_{\text{э}}(\text{элемента}) + m_{\text{э}}(\text{кислорода}) = m_{\text{э}}(\text{эл-та}) + 8 \quad (3)$$

Например:

$$m_{\text{э}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = m_{\text{э}}(\text{Al}) + m_{\text{э}}(\text{O}) = \frac{A_{\text{Al}}}{B_{\text{Al}}} + \frac{A_{\text{O}}}{B_{\text{O}}} = \frac{27}{3} + \frac{16}{2} = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}(\text{PbO}) = m_{\text{э}}(\text{Pb}) + m_{\text{э}}(\text{O}) = \frac{A_{\text{Pb}}}{2} + \frac{A_{\text{O}}}{2} = \frac{207,2}{2} + \frac{16}{2} = 103,6 + 8 = 111,6 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}(\text{PbO}_2) = m_{\text{э}}(\text{Pb}) + m_{\text{э}}(\text{O}) = \frac{A_{\text{Pb}}}{4} + \frac{A_{\text{O}}}{2} = \frac{207,2}{4} + \frac{16}{2} = 51,8 + 8 = 59,8 \text{ г/моль}$$

Кислоты. 1-й способ расчета.

$$m_{\text{э}_{\text{к-ты}}} = \frac{M_{\text{к-ты}}}{\text{Основность кислоты}} \quad (4)$$

Под основностью кислоты понимают число ионов H^+ , которое отдает молекула кислоты в реакции с основанием.

Для одноосновных кислот, например, HCl :

$$m_{\text{э}}(\text{HCl}) = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{1 + 35,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль}$$

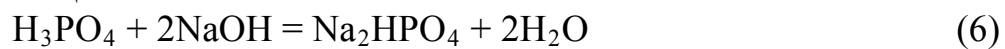
Для двух- и трехосновных кислот следует учитывать конкретные реакции.

Например, для реакции



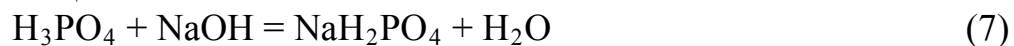
$$m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{3 + 31 + 16 \cdot 4}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль}$$

Для реакции



$$m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}$$

Для реакции



$$m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль}$$

Кислоты. 2-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}(\text{HR}) = m_{\text{э}}(\text{H}) + m_{\text{э}}(\text{R}) = 1 + \frac{M_{\text{R}}}{Z} \quad (8)$$

где R – кислотный остаток;

M_R – молярная масса кислотного остатка;

Z – абсолютная величина заряда иона кислотного остатка.

Примеры:

$$1. m_{\text{э}}(\text{HCl}) = m_{\text{э}}(\text{H}) + m_{\text{э}}(\text{Cl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$2. m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = m_{\text{э}}(\text{H}) + m_{\text{э}}(\text{PO}_4^{3-}) = 1 + \frac{M_{\text{PO}_4^{3-}}}{3} = 1 + \frac{31+64}{3} =$$

$$= 1 + 31,7 = 32,7 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (5)

$$3. m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = m_{\text{э}}(\text{H}) + m_{\text{э}}(\text{HPO}_4^{2-}) = 1 + \frac{M_{\text{HPO}_4^{2-}}}{2} = 1 + \frac{1+31+64}{2} =$$

$$= 1 + 48 = 49 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (6)

$$4. m_{\text{э}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = m_{\text{э}}(\text{H}) + m_{\text{э}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 1 + \frac{M_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{1} = 1 + \frac{2+31+64}{1} =$$

$$= 1 + 97 = 98 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (7)

Основания. 1-й способ расчета.

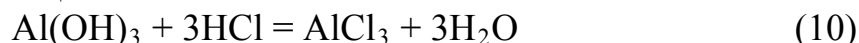
$$m_{\text{э}}(\text{осн.}) = \frac{M_{\text{осн.}}}{\text{КИСЛОТНОСТЬ}} \quad (9)$$

Под кислотностью основания понимают число гидроксильных групп OH^- , отданных молекулой основания при взаимодействии с кислотой.

Для однокислотных оснований, например NaOH

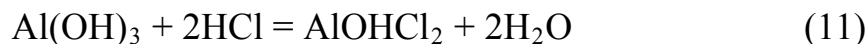
$$m_{\text{э}}(\text{NaOH}) = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = \frac{23+16+1}{1} = 40 \text{ г/моль}$$

Для многокислотных оснований следует учитывать конкретные реакции. Например, для реакции:



$$m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{3} = \frac{27+(16+1)*3}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль}$$

Для реакции:



$$m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{2} = \frac{78}{2} = 39 \text{ г/моль}$$

Для реакции:



$$m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{1} = \frac{78}{1} = 78 \text{ г/моль}$$

Основания. 2-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}[M_{\text{э}}(\text{OH})_x] = m_{\text{э}}(\text{катиона}) + m_{\text{э}}(\text{OH}^-) = \frac{M_{\text{кат.}}}{Z} + 17 \quad (13)$$

где $M_{\text{кат.}}$ – молярная масса катиона образованной соли;
 Z – заряд этого катиона.

Примеры:

$$1. m_{\text{э}}(\text{NaOH}) = m_{\text{э}}(\text{Na}^+) + m_{\text{э}}(\text{OH}^-) = \frac{23}{1} + \frac{17}{1} = 40 \text{ г/моль}$$

$$2. m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = m_{\text{э}}(\text{Al}^{3+}) + m_{\text{э}}(\text{OH}^-) = \frac{27}{3} + 17 = 26 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (10)

$$3. m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = m_{\text{э}}(\text{AlOH})^{2+} + 17 = \frac{M_{\text{AlOH}}^{2+}}{2} + 17 = \frac{27+17}{2} =$$

$$= 22 + 17 = 39 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (11)

$$4. m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{OH})_2]^+ + 17 = \frac{M_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}}{1} + 17 = \frac{27+17 \cdot 2}{1} + 17 =$$

$$= 61 + 17 = 78 \text{ г/моль}$$

– для реакции по уравнению (12)

Соли. 1-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{n \cdot B} \quad (14)$$

где n – число катионов в молекуле соли;

B – валентность катиона.

$$\text{Например, } m_{\text{э}}(\text{NaCl}) = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1 \cdot 1} = \frac{23+35,5}{1} = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{2 \cdot 1} = \frac{23 \cdot 2 + 32 + 64}{2} = \frac{142}{2} = 71 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{27 \cdot 2 + (32+64) \cdot 3}{6} = 57 \text{ г/моль}$$

Соли. 2-й способ расчета.

$$m_{\text{э}}(\text{кат R}) = m_{\text{э}}(\text{кат}) + m_{\text{э}}(\text{R})$$

где R – кислотный остаток;

Кат – катион соли.

$$\text{Например, } m_{\text{э}}(\text{NaCl}) = m_{\text{э}}(\text{Na}^+) + m_{\text{э}}(\text{Cl}^-) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = m_{\text{э}}(\text{Al}^{3+}) + m_{\text{э}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{27}{3} + \frac{32+64}{2} =$$

$$= 9 + 48 = 57 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{э}}(\text{CaOHCl}) = m_{\text{э}}(\text{CaOH}^+) + m_{\text{э}}(\text{Cl}^-) = \frac{M_{\text{CaOH}^+}}{Z} + \frac{M_{\text{Cl}^-}}{2} = \frac{57}{1} + \frac{35,5}{1} =$$

$$= 92,5 \text{ г/моль}$$

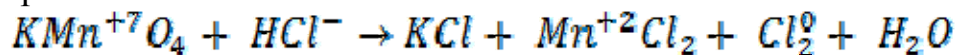
$$m_{\text{э}}[\text{Al}(\text{HSO}_4)_3] = m_{\text{э}}(\text{Al}^{3+}) + m_{\text{э}}(\text{HSO}_4^-) = \frac{M_{\text{Al}^{3+}}}{z} + \frac{M_{\text{HSO}_4^-}}{z} = \frac{27}{3} + \frac{97}{1} = 106 \text{ г/моль}$$

Эквивалентная масса кристаллогидрата равна сумме эквивалентных масс безводного вещества и воды с учетом количества молекул воды.

$$m_{\text{э}}(\text{в-ва} \cdot n\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{э-ва}} + n \cdot m_{\text{эH}_2\text{O}} = m_{\text{э-ва}} + 9 \cdot n \quad (15)$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалентная масса окислителя или восстановителя равна его молярной массе, деленной на число электронов, принятых или отданных одним атомом, входящим в состав молекулы окислителя или восстановителя.

Пример:



В результате ОВР марганец принял $5e$, хлор отдал $1e$. Поэтому:

$$\text{Э}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{39,1+54,9+16 \cdot 4}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль}$$

$$\text{Э}_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{1+35,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль}$$

При расчетах газообразных соединений более удобно пользоваться значениями эквивалентного объёма.

Эквивалентным объёмом называется объём, занимаемый при данных условиях одним эквивалентом газообразного вещества.

В общем виде эквивалентный объём газа рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{э}} = 22,4 \cdot \frac{m_{\text{э}}}{M}, \quad (16)$$

Для газов, состоящих из одноатомных молекул (гелий и все благородные газы), это 22,4 л/моль.

Для водорода, фтора и хлора, молекулы которых состоят из двух атомов (H_2 , F_2 , Cl_2), эквивалентный объём 11,2 л/моль.

Эквивалентный объём кислорода 5,6 л/моль.

Задача

Определить эквивалентные объёмы Cl_2 , H_2 и O_2 при н.у.

$$1. V_{\text{э}}(\text{Cl}_2) = \frac{m_{\text{э}}(\text{Cl}) \cdot 22,4}{M_{\text{Cl}_2}} = \frac{35,5 \cdot 22,4}{71,0} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$2. V_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{m_{\text{э}}(\text{H}) \cdot 22,4}{M_{\text{H}_2}} = \frac{1 \cdot 22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$3. V_{\text{э}}(\text{O}_2) = \frac{m_{\text{э}}(\text{O}) \cdot 22,4}{M_{\text{O}_2}} = \frac{8 \cdot 22,4}{32} = 5,6 \text{ л/моль}$$

Количество эквивалентов вещества равно массе вещества, деленной на его эквивалентную массу, либо объёму газа (н.у.), деленному на его эквивалентный объём.

$$n = \frac{m}{m_{\text{э}}} = \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{э}}} \quad (17)$$

Задача

Сколько эквивалентов Na_2SO_4 содержится в 142 г Na_2SO_4 ?

$$n = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{э}(\text{Na}_2\text{SO}_4)}} = \frac{142}{71} = 2 \text{ эквивалента}$$

Сколько эквивалентов газа O_2 содержится в 67,2 л O_2 (н.у.)?

$$n = \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{э}}} = \frac{67,2}{5,6} = 12 \text{ эквивалентов}$$

Закон эквивалентов

Вещества взаимодействуют друг с другом, а продукты реакций образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Известна и другая формулировка этого закона:

Массы (или объёмы) реагирующих друг с другом и образующихся веществ пропорциональны их эквивалентным массам (или объёмам – для газов), т.е.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{э}(1)}}{m_{\text{э}(2)}}, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{э}(1)}}{V_{\text{э}(2)}}$$

Для решения задач более удобны формулы:

$$\frac{m_1}{m_{\text{э}(1)}} = \frac{m_2}{m_{\text{э}(2)}} \quad (18)$$

$$\frac{V_1}{V_{\text{э}(1)}} = \frac{V_2}{V_{\text{э}(2)}} \quad (19)$$

$$\frac{m}{m_{\text{э}}} = \frac{V}{V_{\text{э}}} \quad (20)$$

Задача

7,7 г нитрата трёхвалентного металла прореагировали со щелочью. Образовалось 3,2 г гидроксида этого металла. Определить эквивалентную массу металла и установить, что это за металл.

Решение

Поскольку оба вещества заданы по массе, воспользуемся формулой (18):

$$\frac{m_{Me(NO_3)_3}}{m_{[Me(NO_3)_3]}} = \frac{m_{Me(OH)_3}}{m_{[Me(OH)_3]}}$$

$$\frac{7,7}{m_{[Me]} + m_{[NO_3^-]}} = \frac{3,2}{m_{[Me]} + m_{[OH^-]}}$$

$$E_{NO_3^-} = \frac{M_{NO_3^-}}{1} = 62 \text{ г/моль}$$

$$E_{OH^-} = \frac{M_{OH^-}}{1} = 17 \text{ г/моль}$$

$$\frac{7,7}{m_{[Me]} + 62} = \frac{3,2}{m_{[Me]} + 17}$$

Решая уравнение относительно $m_{[Me]}$, получим $m_{[Me]} = 15 \text{ г/моль}$.

Поскольку по уравнению задачи металл трехвалентен, его молярная масса равна:

$$M_{Me} = m_{[Me]} \cdot B = 15 \cdot 3 = 45 \text{ г/моль}$$

По периодической системе элементов определяем, что металл – скандий.