

Илья Леенсон. Стехиометрия

«Если одно число прибавляется к другому, то между ними следует поместить знак + (который называется плюсом), если же мы хотим произвести вычитание, то между ними ставится знак – (который называется минусом). Например, $19 + 424$ означает, что мы прибавляем 19 к 424, что дает 443; а запись $424 - 19$ означает, что мы отнимаем 19 от 424, что дает 405».

Эта цитата — не из учебника арифметики для 1-го класса. Она взята из книги немецкого химика Иеремии Вениамина Рихтера (1762–1807) *«Начальные основания стехиометрии или искусство измерения химических элементов»*, опубликованной в 1793 г. и предназначенной для вполне взрослых химиков. Сейчас кажется удивительным, что когда-то были химики, не знающие твердо правил сложения и вычитания. Конечно, это относилось далеко не ко всем химикам. Выдающиеся представители этой науки могли бы подписаться под словами немецкого философа Иммануила Канта, который в одной из своих публичных лекций сказал, что в отдельных ветвях естественных наук истинной науки столько, сколько в ней математики. Лекции Канта произвели глубокое впечатление и на Рихтера.

Слово «стехиометрия» в названии книги — изобретение автора. Рихтер произвел его от греческих слов στοιχεῖο — основание, элемент и μέτρον — измеряю, что должно было означать измерение соотношений, в которых химические элементы реагируют друг с другом. То, что сейчас кажется само собой разумеющимся, например, расчеты по химическим уравнениям, было совершенно непривычно для химиков того времени. В своей книге Рихтер писал: «...если для растворения 2 частей извести требуется 5 частей соляной кислоты, то для растворения 6 частей извести потребуется 15 частей соляной кислоты». У Рихтера мы находим и первые в истории химии количественные уравнения реакций. Например, по его данным, из 2400 гранов карбоната кальция при сильном прокаливании получается 1342 грана СаО, т.е. реакция разложения

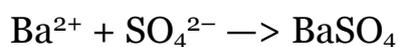


характеризуется соотношением $\text{CaCO}_3 : \text{CaO} = 1,788 : 1$. Это удивительно хорошо согласуется с современным расчетом, который дает соотношение $1,786 : 1$ (гран — старинная единица массы. Название происходит от латинского granum — зернышко, крупинка: когда-то гран соответствовал массе одного пшеничного зерна. В Германии во времена Рихтера 1 гран ~ 62 мг.)

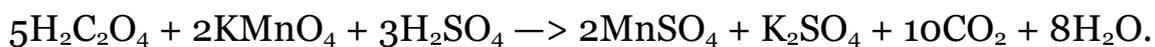
После того, как стали общепризнанными атомно-молекулярное учение, законы сохранения массы, постоянства состава, кратных отношений, закон Авогадро, химики получили теоретическое обоснование законов стехиометрии Рихтера.

Понятие стехиометрии чаще всего относят к химическим реакциям. Если исходные вещества вступают в химическое взаимодействие в строго определенных соотношениях, а в результате реакции образуются продукты, количество которых поддается точному расчету, то такие реакции называются стехиометрическими. Зная относительные молекулярные массы различных соединений, можно рассчитать, в каких соотношениях эти соединения будут реагировать. Молярные соотношения между веществами — участниками реакции показывают коэффициенты, которые называются стехиометрическими.

Стехиометрическими должны быть все реакции, которые используются в количественном анализе. Ведь химик-аналитик должен быть уверен, что с данным количеством какого-либо вещества, которое вступает в реакцию, прореагирует совершенно определенное количество другого реагента и образуется определенное количество продуктов реакции. Например, при осаждении ионов бария в соответствии с уравнением



1 г находящегося в растворе бария дает всегда 1,699 г осадка. Примером стехиометрической реакции с участием органического вещества является окисление щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. Эта реакция в точности соответствует уравнению



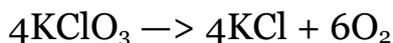
Поэтому ее используют в аналитической химии для точного определения концентрации KMnO_4 в растворе (количество щавелевой кислоты определяют по навеске дигидрата щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Далеко не все реакции являются стехиометрическими. Большинство органических реакций и некоторые неорганические не являются стехиометрическими; такие реакции часто идут одновременно в нескольких направлениях. В зависимости от условий проведения реакции будет преобладать то или иное направление, а выход продуктов будет несколько варьироваться от опыта к опыту. Для примера возьмем крекинг октана, т.е. его распад при высоких температурах:



Эта сложная цепная реакция никогда не идет точно по написанному уравнению, каждый раз соотношение указанных продуктов будет несколько иным, кроме того, в небольших количествах образуются и побочные вещества. А при крекинге этана помимо основных продуктов, этилена и водорода, образуются также метан, ацетилен, углеводороды, содержащие 3 и более атомов углерода.

А вот примеры из неорганической химии. При нагревании чистая бертолетова соль плавится и затем разлагается. При этом хлорат калия частично разлагается с выделением кислорода по схеме



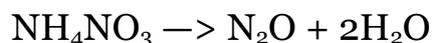
(этому направлению реакции способствуют катализаторы), а частично переходит в перхлорат:



Если эти уравнения сложить, получим нестехиометрическое уравнение



которое показывает только, какие вещества могут получиться при разложении KClO_3 , но никак не отражает количественного их соотношения. Расчеты по такому уравнению делать нельзя. Более того, если нагреть смесь очень сильно (выше 600°C), то и KClO_4 начинает разлагаться с выделением кислорода. Таких примеров можно привести много. Например, при разложении нитрата аммония выделяется множество продуктов, потому что реакция идет одновременно по нескольким направлениям, так что по уравнению



нельзя рассчитать, сколько надо взять нитрата аммония, чтобы получить 1 л оксида азота (I).

Еще одна интересная особенность, связанная со стехиометрией и коэффициентами, заключается в следующем. Если в уравнении какой-либо химической реакции коэффициенты «правильно» отражают соотношение атомов элементов в левой и правой частях уравнения, то это еще не означает, что коэффициенты являются стехиометрическими. Для некоторых химических реакций можно записать уравнения, которые на первый взгляд кажутся совершенно правильными: формальный подсчет числа атомов каждого элемента в левой и правой части уравнения показывает, что они равны, но тем не менее уравнение не соответствует действительности. Таких уравнений, в которых формально сохраняется баланс по каждому элементу, можно записать бесчисленное множество, и все они будут совершенно неверными! В качестве примера можно привести уравнения для реакции перманганата калия с пероксидом водорода в кислой среде:



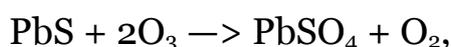
и т.д.

Эта реакция используется в аналитической химии для количественного определения пероксида водорода. Но все расчеты при этом основаны на том, что в действительности на 2 молекулы перманганата всегда расходуется ровно 5 молекул пероксида в соответствии с уравнением



Все же другие уравнения реакции, несмотря на правильный баланс по каждому атому, не имеют химического смысла.

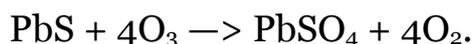
Еще один пример. Если на черный сульфид свинца подействовать озоном, он окислится до белого сульфата свинца. Но если записать уравнение этой реакции в виде



то оно окажется неверным, несмотря на сохранение баланса по каждому элементу. Причина проста: для окисления одного атома серы S^{-2} в сульфиде до S^{+6} в сульфате требуется 4 атома кислорода, которые сами при этом восстанавливаются до O^{-2} . Однако в условиях проведения реакции одна молекула озона, распадаясь по схеме



может дать только один «активный» атом кислорода, который и является окислителем. Поэтому для окисления одного моля PbS необходимо четыре моля O_3 , но никак не два, и правильное уравнение, описывающее эту реакцию, выглядит так:



А вот аналогичный пример из органической химии: «правильно» на первый взгляд сбалансированное уравнение



на самом деле лишено химического смысла. Действительно, при окислении третичного бутилового спирта (эту реакцию проводят обычно с помощью очень сильных окислителей, например дихромата калия или перманганата калия в кислой среде, или с кислородом в присутствии катализаторов) происходит разрыв связи $\text{C}-\text{C}$ с образованием одной молекулы кетона — в данном случае ацетона, тогда как отщепившаяся метильная группа CH_3 окисляется до CO_2 и H_2O . Очевидно, что из трех молекул исходного спирта можно таким образом получить три молекулы ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ацетон может окисляться далее; при этом также разрывается связь $\text{C}-\text{C}$ и получается уксусная кислота, диоксид углерода и вода. В соответствии с приведенным выше уравнением осталось 2 молекулы ацетона, значит, до

уксусной кислоты окислилась только одна, но как тогда образовались две молекулы кислоты? Вместе с тем в случае образования двух молекул кислоты должна была остаться только одна молекула ацетона, но никак не две. Таким образом, из трех молекул исходного спирта не могли получиться одновременно две молекулы кислоты и две молекулы кетона!

Рассмотренные примеры позволяют сделать два вывода. Во-первых, наличие материального баланса, т.е. правильность записи уравнения реакции с алгебраической точки зрения, еще не означает, что это уравнение верно и с точки зрения химической. Во-вторых, все нестехиометрические реакции оказались сложными, представляющими совокупность ряда последовательных или параллельных стадий. Если же реакция простая и идет в одну стадию, то она обязательно будет стехиометрической.

В учебниках химии можно встретить уравнения с очень большими коэффициентами. Например:



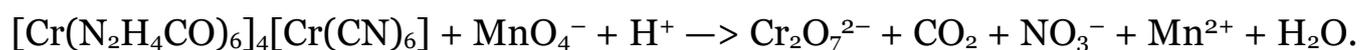
(эта реакция идет с сильно разбавленной азотной кислотой, на экзаменах по химии экзаменаторы нередко требуют записать это уравнение и подобрать к нему коэффициенты);



(эту реакцию используют для нейтрализации белого фосфора) и т.д.

Все подобные реакции, без сомнения, сложные, идут в несколько стадий и не являются стехиометрическими. Так, цинк может восстанавливать азот в разбавленной азотной кислоте не только до степени окисления -3 , но и частично до других степеней окисления.

«Рекордсменом» среди уравнений этого типа является реакция, предложенная много лет назад одним из сотрудников американского «Журнала химического образования» (Journal of Chemical Education) Л.С. Фостером. Он предложил Норрису Рэйкстроу, который в то время был главным редактором этого журнала, подобрать коэффициенты в уравнении такой реакции:

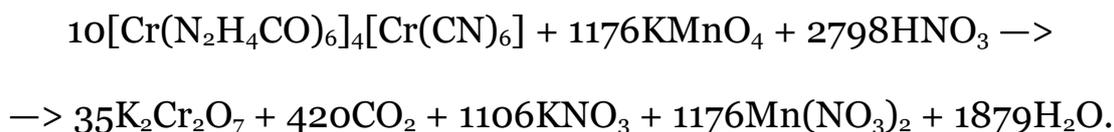


В этой реакции перманганат окисляет сложное комплексное соединение, в котором хром образует комплексный катион с мочевиной и комплексный анион с цианидом. В ноябре 1943 это уравнение появилось на страницах журнала с таким сопровождением главного редактора: «Л.С. Фостер уверяет, что коэффициенты подобрать можно, хотя у него самого на это ушло времени на 1 доллар 27 центов, если считать на его современную почасовую

оплату. Я хотел бы знать, кто сможет сделать это быстрее. Ждем писем!»

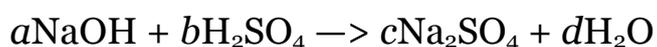
Редакция получила немало писем с решением, причем читателями были использованы все основные методы подбора коэффициентов: метод электронного баланса, метод ионных полуреакций и алгебраический метод. Рекордным было время 15 минут! (Кстати, сейчас простенькая компьютерная программа сделает это за ничтожные доли секунды.)

Итоговое уравнение имеет поистине чудовищные коэффициенты:



Настоящий химический монстр! Нет сомнений, что эта реакция нестехиометрическая и ее коэффициенты лишь приближенно отражают соотношение реагентов и продуктов.

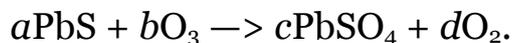
Можно ли заранее узнать, является ли данное уравнение стехиометрическим и, следовательно, возможна ли для него единственно правильная расстановка коэффициентов? Хотя однозначно ответить на этот вопрос можно лишь на основании эксперимента, существует правило, которое позволяет предсказать, возможна ли в принципе для данного уравнения единственная расстановка коэффициентов. Правило это основано на чисто математических закономерностях, которые впервые были рассмотрены ещё в 1878 г. английским химиком Дж. Боттомли; оно звучит так: «Если число исходных веществ и продуктов реакции равно числу химических элементов, из которых эти вещества состоят, то возможна единственная расстановка коэффициентов». Это следует из того, что при использовании «алгебраического метода» подбора коэффициентов (именно на нем основаны компьютерные программы) число всех участвующих в реакции веществ равно числу коэффициентов, которые надо найти, а число химических элементов равно числу алгебраических уравнений с этими неизвестными. Например, в реакции



имеется четыре неизвестных, для которых можно составить четыре уравнения (по числу веществ).

В большинстве окислительно-восстановительных реакций число неизвестных на единицу больше числа возможных уравнений. Казалось бы, в таком случае система уравнений становится неопределенной и имеет бесчисленное множество решений. Но это — в математике. В химии же решение продолжает оставаться единственным. Объясняется это тем, что уравнения с кратными коэффициентами химики не считают разными уравнениями: они просто сокращают коэффициенты до минимальных.

Нередко встречаются случаи, когда число неизвестных коэффициентов на два больше числа уравнений. В этих случаях формальных решений становится бесконечно много, и все они разные. Химический же смысл часто имеет только одно, как в уже приводившемся примере реакции KMnO_4 с H_2O_2 в кислой среде. К этому же типу относится и рассмотренная выше реакция окисления сульфида свинца:



На первый взгляд, число неизвестных коэффициентов (a , b , c , d) только на единицу превышает число уравнений (три элемента Pb, S, O). Однако в данном случае число уравнений уменьшается до двух, потому что свинец и сера и в левой, и в правой части присутствуют в одинаковых соотношениях. Следовательно, алгебраические уравнения, составленные для каждого из этих элементов, будут идентичны, и одно из них попросту окажется «лишним». Так что алгебраических уравнений здесь не три, а только два, тогда как неизвестных — четыре.

Понятие стехиометрии относят не только к химическим уравнениям, но и к химическим соединениям. Стехиометрическими называются соединения, в которых химические элементы присутствуют в строго определенных соотношениях. Примером стехиометрических соединений могут служить вода H_2O , сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и практически все другие органические, а также множество неорганических соединений. В то же время многие неорганические соединения в силу разных причин могут иметь переменный состав и потому не являются стехиометрическими. Так, оксид титана (II) имеет переменный состав, в котором на один атом титана может приходиться от 0,65 до 1,25 атомов кислорода. Натриевольфрамат натрия по мере удаления из нее натрия меняет свой цвет от золотисто-желтого (NaWO_3) до темного сине-зеленого ($\text{NaO} \cdot 3\text{WO}_3$), проходя через промежуточные красный и фиолетовый цвета. И даже хлорид натрия может иметь нестехиометрический состав, приобретая желтый цвет при избытке металла. Такие нестехиометрические соединения называют бертоллидами — по имени французского химика Клода Луи Бертолле, который полагал, что химические соединения могут иметь переменный состав.

Литература

- Леенсон И.А. *Занимательная химия*. — М.: Дрофа, 1996, ч. 1
 Леенсон И.А. *Занимательная химия*. — М.: Росмэн, 2000

В. Штрубе. Стехиометрия — Рихтер, Фишер, Бертолле, Пруст

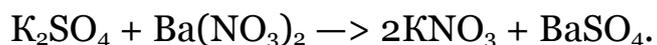
В последней трети XVIII в. одной из важнейших была проблема, которая многие века интересовала ученых: химики хотели понять, почему и в каких соотношениях соединяются вещества друг с другом. К этой проблеме проявляли интерес еще греческие философы, а во времена Возрождения ученые выдвигали идею о сродстве веществ и даже строили ряды веществ по сродству. Парацельс писал, что ртуть образует с металлами амальгамы, причем для разных металлов с различной скоростью и в такой последовательности: быстрее всего с золотом, затем с серебром, свинцом, оловом, медью и, наконец, медленнее всего с железом. Парацельс считал, что причиной этого ряда химического сродства является не только «ненависть» и «любовь» веществ друг к другу. В соответствии с его представлениями металлы содержат серу, и, чем меньше ее содержание, тем чище металлы, а чистота веществ в значительной мере определяет их сродство друг к другу. Г. Шталь объяснял ряд осаждения металлов как результат различного содержания в них флогистона. До последней трети XVIII в. многочисленные исследования были направлены на то, чтобы расположить вещества по величине их «сродства», и многие химики составляли соответствующие таблицы. Для объяснения различного химического сродства веществ выдвигались и атомистические представления, а после того, как в конце XVIII — начале XIX вв. ученые стали понимать влияние электричества на протекание некоторых химических процессов, для этой же цели пытались использовать и представления об электричестве. Основываясь на них, Берцелиус создал дуалистическую теорию состава веществ, в соответствии с которой, например, соли состоят из положительно и отрицательно заряженных «оснований» и «кислот»: при электролизе они притягиваются к противоположно заряженным электродам и могут распадаться при этом на элементы вследствие нейтрализации зарядов.

Со второй половины XVIII в. особенно много внимания ученые стали уделять вопросу: в каких количественных соотношениях взаимодействуют друг с другом вещества в химических реакциях? Уже давно было известно, что кислоты и основания могут нейтрализовать друг друга. Предпринимались также попытки установить содержание кислот и оснований в солях. Т. Бергман и Р. Кирван нашли, что, например, в реакции двойного обмена между химически нейтральными сульфатом калия и нитратом натрия образуются новые соли — сульфат натрия и нитрат калия, которые тоже являются химически нейтральными. Но ни один из исследователей не сделал из этого наблюдения общего вывода. В 1767 г. Кавендиш обнаружил, что количества азотной и серной кислот, нейтрализующие одинаковые количества карбоната калия, нейтрализуют также одинаковое количество карбоната кальция. И. Рихтер первым

сформулировал закон эквивалентов, объяснение которому было найдено позднее с позиций атомистической теории Дальтона.

Немецкий химик Иеремия Вениамин Рихтер (1762–1807) родился в Гиршберге (Силезия; ныне г. Зелёна-Гура). Изучал математику, естественные науки и философию в Кенигсберге, где работал Иммануил Кант (1724–1804). В книге *«Метафизические основы естествознания»* (1786) Кант утверждал, что любое учение о природе содержит ровно столько собственно естествознания, сколько в нем математики. В 1789 г. Рихтер написал диссертацию, посвященную использованию математики в химии. Работа в Бреслау в администрации горнодобывающей промышленности, а позднее в лаборатории красок на королевской фарфоровой фабрике в Берлине привела Рихтера к отчетливому пониманию важного значения весовых соотношений для химии. Так же как пифагорейцы и Кеплер, а позднее Менделеев, Рихтер считал, что все в мире устроено «по мере, числу и весу». В работе *«Стехиометрия или искусство измерения химических элементов»* (1792–1793 гг.) он сформулировал закон нейтрализации, который более известен под названием «закон эквивалентов».

Рихтер установил, что раствор, получающийся при смешении растворов двух химически нейтральных солей, тоже нейтрален. Он провел многочисленные определения количеств оснований и кислот, которые, соединяясь, дают химически нейтральные соли. Рихтер сделал следующий вывод: если одно и то же количество какой-либо кислоты нейтрализуется различными, строго определенными количествами разных оснований, то эти количества оснований эквивалентны и нейтрализуются одним и тем же количеством другой кислоты. Выражаясь современным языком, если к раствору сульфата калия, например, добавить раствор нитрата бария до полного осаждения сульфата бария, то раствор, содержащий нитрат калия, тоже будет нейтрален:



Следовательно, при образовании нейтральной соли эквивалентны друг другу следующие количества: 2K, 1Ba, 1SO₄ и 2NO₃. Полинг обобщил и сформулировал в современном виде этот «закон соединительных весов» (эквивалентов или эквивалентных пропорций): «Весовые количества двух элементов (или их целочисленные кратные), которые реагируют с одним и тем же количеством третьего элемента, реагируют друг с другом в тех же количествах».

Вначале работы Рихтера почти не привлекли внимания исследователей, поскольку он пользовался еще терминологией флогистонной теории. Кроме того, полученные ученым ряды эквивалентных весов были недостаточно наглядны, а предложенный им выбор относительных количеств оснований не имел серьезных доказательств. Положение исправил Э. Фишер, который среди эквивалентных весов Рихтера выбрал в качестве эталона эквивалент

серной кислоты, приняв его равным 100, и составил, исходя из этого, таблицу «относительных весов» (эквивалентов) соединений. Но о таблице эквивалентов Фишера стало известно только благодаря Бертолле, который, критикуя Фишера, привел эти данные в своей книге «*Опыт химической статистики*» (1803 г.). Бертолле сомневался, что состав химических соединений постоянен. Он имел на это основание. Вещества, которые в начале XIX в. считались чистыми, на самом деле были либо смесями, либо равновесными системами различных веществ, а количественный состав химических соединений во многом зависел от количеств веществ, участвующих в реакциях их образования.

Некоторые историки химии считают, что, подобно Венцелю, Бертолле также предвосхитил основные положения закона действия масс, который аналитически выражал влияние количеств взаимодействующих веществ на скорость превращения. Немецкий химик К. Венцель в 1777 г. показал, что скорость растворения металла в кислоте, измеряемая количеством металла, растворившегося за определенное время, пропорциональна «силе» кислоты. Бертолле сделал многое для учета влияния масс реагентов на ход превращения. Однако между работами Венцеля и даже Бертолле, с одной стороны, и точной формулировкой закона действия масс — с другой, существует качественное различие.

Как крупный ученый и один из основоположников новой системы химии Бертолле пользовался большим авторитетом. Он преподавал в широко известной Политехнической школе; как признанный химик сопровождал Наполеона в его походах в Италию и Египет. Большое значение для практики имела разработка Бертолле способов отбеливания тканей и бумаги хлором.

Негативное отношение Бертолле к закону нейтрализации Рихтера не могло длиться долго, так как против положений Бертолле энергично выступил Пруст.

Как и Лавуазье, Пруст был учеником Руэля. Сначала он управлял аптекой в Париже, а затем с 1791 г. был профессором Университета в Мадриде.

Проделав в течение 1799–1807 гг. массу анализов, Пруст доказал, что Бертолле сделал свои выводы о различном составе одних и тех же веществ, анализируя смеси, а не индивидуальные вещества, что он, например, не учитывал содержания воды в некоторых оксидах. Пруст убедительно доказал постоянство состава чистых химических соединений и завершил свою борьбу против взглядов Бертолле установлением закона постоянства состава веществ.

Литература

Штрубе В. *Пути развития химии*. Т. 2. — М.: Мир, 1984. — 239 с.: ил.

НЕИЗВЕСТНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ

Бабков А.В.

*Первый Московский государственный медицинский университет
им. И. М. Сеченова, Москва, Россия*

Стехиометрией называют систему законов, правил и терминов, обосновывающих расчеты состава веществ и количественных соотношений между веществами в химических реакциях. Стехиометрические законы, стехиометрические коэффициенты, стехиометрические соотношения то и дело мелькают в учебниках химии.

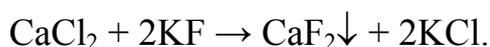
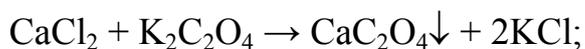
Основателем стехиометрии был Иеремия Вениамин Рихтер (1762 – 1807), родившийся в г. Хиршберге (Силезия) и учившийся в Кёнигсберге. В 1793 г. он опубликовал работу «Начала стехиометрии, или способ измерения химических элементов», в которой показал, что элементы вступают во взаимодействие в определенных соотношениях. По определению Рихтера, стехиометрия – искусство измерения химических элементов. Первая часть термина всем знакома по слову «стихия» (στοιχεῖο). Здесь оно употреблено в значении *элемент*. Вторая часть, часто употребляемая в научных терминах, происходит от слова «мера» (μετρον). Рихтер убежденно полемизировал со знаменитым философом И. Кантом, утверждавшим, что количественные соотношения в химии не применимы [1, 2].

Основой стехиометрии является атомная и молекулярная структура вещества, сохранение атомов при химических реакциях и валентность атомов, которая хотя и может изменяться, но всегда выражается небольшими целыми числами.

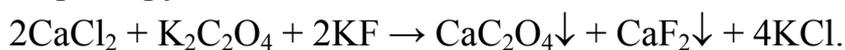
При обучении основам химии важнейшими количественными задачами являются расчеты состава веществ по формулам, составление

уравнений химических реакций, расчеты по ним. В этих задачах и применяется стехиометрия.

При наличии элементарных навыков составления уравнений реакций, учащиеся все же допускают некоторые типичные ошибки. Одна из них возникает при нарушении правила: не следует складывать уравнения независимо протекающих реакций, или непосредственно писать суммарные уравнения таких реакций. Допустим, что хлорид кальция добавляют к смеси оксалата и фторида калия. При достаточном количестве хлорида кальция проходят две химические реакции:

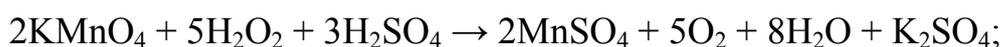


Сложение этих реакций создало бы ложное впечатление, что соли калия реагируют здесь в соотношении количеств вещества 1 : 2:



На самом деле исходная смесь солей калия может иметь произвольный состав, и соответственно может меняться соотношение солей в осадке.

Факт сложения двух независимо протекающих реакций может оказаться малозаметным, если в суммарном уравнении не появляется добавочных веществ. Например, перекись водорода окисляется перманганатом калия, и одновременно может разлагаться на воду и кислород:



При сложении реакций получается уравнение



в котором имеется химическая ошибка (два иона MnO_4^- не могут окислить семь молекул H_2O_2) при полной математической правильности.

В отличие от независимых реакций, сложение последовательно протекающих реакций допустимо, и постоянно применяется, так как обычно приходится писать уравнения многостадийных реакций. Тем не менее, если последовательные реакции обратимы, то написание суммарных уравнений часто нежелательно, так как приводит к оши-

бочным выводам о продуктах реакции. Например, при диссоциации фосфорной кислоты в наибольшем количестве образуется дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- на первой стадии диссоциации:



Но в суммарной реакции диссоциации



этого иона вообще нет. Отсутствует также ион HPO_4^{2-} , образующийся на второй стадии. Нередко учащиеся усваивают, что никаких других фосфат-ионов, кроме PO_4^{3-} , при диссоциации не образуется, и не понимают, откуда берутся кислые соли.

Перейдем к менее известным положениям стехиометрии. Самое неожиданное, но строго доказанное утверждение стехиометрии состоит в том, что реагенты¹ имеют отрицательные стехиометрические коэффициенты ν . Получается, что химическую реакцию следовало бы записывать, например, так:



На практике представлять уравнения химических реакций в подобном виде не требуется, и обычная форма написания уравнений химических реакций не считается ошибочной. Но учет знака коэффициентов мог бы оказаться целесообразным в формулировках некоторых правил. Возьмем правило расчета стандартного значения изменения энтальпии химической реакции на основе закона Гесса:

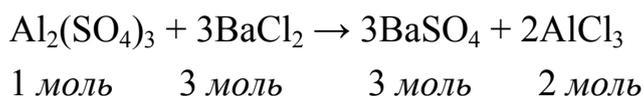
Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно разности между суммой ΔH° образования продуктов реакции и суммой ΔH° образования исходных веществ, помноженных на стехиометрические коэффициенты.

Если же учитывать знаки стехиометрических коэффициентов, то получим следующую более краткую формулировку:

Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме произведений ΔH° образования реактантов на стехиометрические коэффициенты.

¹ Реагентами называются исходные вещества в химической реакции. Реактантами называются все вещества, формулы которых имеются в уравнении реакции.

В стехиометрии есть малоизвестное понятие, которое обнаруживается в типичной записи, применяемой при решении задач: под формулами в уравнении химической реакции подписывают количества вещества, равные стехиометрическим коэффициентам. Такие схемы можно найти и в учебниках, и в методических статьях по химии, например



Что здесь написано? Почему надо повторить стехиометрические коэффициенты с добавлением единицы измерения? В этой записи присутствует важное понятие стехиометрии, редко включаемое в учебники – *протяженность реакции* (англ. *extent of reaction*), ξ . Протяженность реакции определяется отношением

$$\xi = \frac{\Delta n}{\nu} (\text{моль}), \quad (1)$$

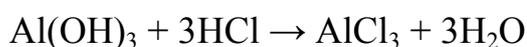
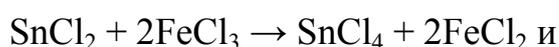
где Δn – изменение количества любого из веществ в результате реакции, ν – стехиометрический коэффициент этого же вещества.

При $\xi = 1$ в реакцию вступают и, соответственно, образуются количества всех веществ, численно равные стехиометрическим коэффициентам. Эти количества составляют 1 моль реакции, или один пробег реакции, или один оборот реакции. В таком единичном превращении участвует νN_A структурных единиц каждого реагента. Можно отметить, что из уравнения (1) следует, что для реагента коэффициент ν в знаменателе должен быть отрицательным, так как Δn в числителе также имеет отрицательное значение. Таким образом, в примере химической реакции сульфата алюминия с хлоридом бария под формулами написаны количества вещества, составляющие 1 моль (1 оборот, 1 пробег) реакции.

В некоторых рекомендациях по применению в химии системы единиц СИ [3, 4] вместо протяженности реакции (количества вещества реакции) рекомендован термин *степень завершенности реакции*. Это соответствует одному из значений слова *extent* (степень), но в русском языке степень завершенности абсолютно не отвечает смыслу

понятия, выражаемого уравнением 1. Применение понятия ξ – протяженности реакции (количества вещества реакции) в школьном курсе химии не затруднило бы, а облегчило восприятие материала.

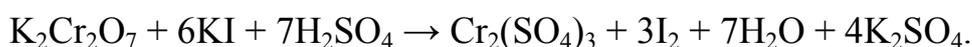
Есть еще одна проблема стехиометрии, связанная с понятием химический эквивалент и законом эквивалентов. Не пересказывая полностью соответствующие определения, напомним, что по закону эквивалентов в реакции участвует равное число эквивалентов (равное количество вещества эквивалента) окислителя и восстановителя или кислоты и основания. К таким реакциям, как



по закону эквивалентов нетрудно написать следующие равенства:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{SnCl}_2\right) = n(\text{FeCl}_3); \quad n\left(\frac{1}{3}\text{AlCl}_3\right) = n(\text{HCl}).$$

Сложность возникает при применении закона эквивалентов к окислительно-восстановительной реакции, идущей при участии кислоты, например:



Если эту реакцию рассматривать только как окислительно-восстановительную, то по закону эквивалентов следует написать равенство

$$n\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = n(\text{KI}).$$

Однако в реакции участвуют еще 14 эквивалентов серной кислоты. Следовательно, здесь же скрытно присутствует 14 эквивалентов основания, идущих на нейтрализацию кислоты. Это основание – все тот же дихромат калия, содержащий 7 атомов кислорода в состоянии O^{-2} . Выходит дело, что в реакции нейтрализации, сопутствующей реакции окисления-восстановления, дихромат калия имеет другой эквивалент:

$$n\left(\frac{1}{14}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right).$$

Таким образом, в одной и той же реакции вещество может иметь два разных эквивалента.

При изучении окислительно-восстановительных реакций в тени остаются часто сопровождающие их кислотно-основные реакции. Если же посмотреть на некоторую реакцию не с позиций изучаемой темы, а с общих позиций химии, то станет понятно, что то или иное вещество может совмещать разные функции. В частности, дихромат калия выступает в водном растворе и как окислитель, и как основание. Что важнее в его свойствах – не очевидно. В отсутствие кислоты редокс-реакция между $K_2Cr_2O_7$ и KI не идет. Но и в отсутствие восстановителя KI реакция между $K_2Cr_2O_7$ и серной кислотой тоже не идет. Химическое превращение происходит только при совместном присутствии пары веществ – восстановителя и кислоты. Обнаруживается синергизм, взаимная поддержка, окислительно-восстановительной и кислотно-основной реакций. Сущность явления состоит в том, что при переходе хрома от степени окисления +6 к степени окисления +3 ослабевает его сила как кислоты Льюиса, и легче освобождается кислород O^{-2} , который соединяется с ионами водорода. Встречное содействие оказывают ионы водорода. Протонируя анионы $Cr_2O_7^{2-}$, они вызывают оттягивание электронов кислорода от Cr^{+6} , и способствуют этим переходу электрона от иона иода к хрому.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Фигуровский Н.А.* Очерк общей истории химии, т. 1. – М.: Наука, 1969. – 420 с.
2. *Robisch G.* Elementare Stochiometrie grossenrchtig und SI-gerecht. – Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981, S.1 – 122.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 1. – М.: ВИНТИ, 1979, с. 305.
4. *Степин Б.Д.* Применение международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990, с. 83.