

## 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.

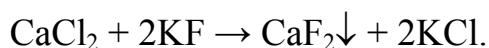
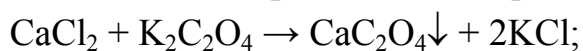
Основателем стехиометрии был Иеремия Вениамин Рихтер (1762 – 1807), родившийся в г. Хиршберге (Силезия) и учившийся в Кёнигсберге. В 1793 г. он опубликовал работу «Начала стехиометрии, или способ измерения химических элементов», в которой показал, что элементы вступают во взаимодействие в определенных 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.

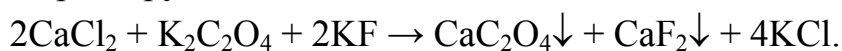
При обучении основам химии важнейшими количественными задачами являются расчеты состава веществ по формулам, составление

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:

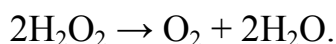
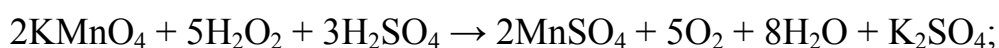


Сложение этих реакций создало бы ложное впечатление, что соли калия реагируют здесь в соотношении количеств вещества 1 : 2:



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  $\text{MnO}_4^-$  не могут окислить семь молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  на первой стадии диссоциации:

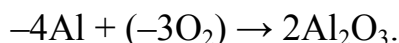


Но в суммарной реакции диссоциации



этого иона вообще нет. Отсутствует также ион  $\text{HPO}_4^{2-}$ , образующийся на второй стадии. Нередко учащиеся усваивают, что никаких других фосфат-ионов, кроме  $\text{PO}_4^{3-}$ , 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 реагенты<sup>1</sup> имеют отрицательные стехиометрические коэффициенты  $\nu$ . 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  $\Delta H^\circ$  образования продуктов реакции и суммой  $\Delta H^\circ$  образования исходных веществ, помноженных на стехиометрические коэффициенты.*

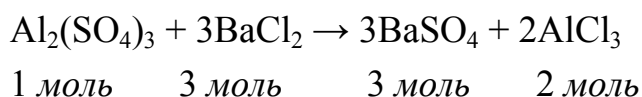
Если же учитывать знаки стехиометрических коэффициентов, то получим следующую более краткую формулировку:

*Стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме произведений  $\Delta H^\circ$  образования реактантов на стехиометрические коэффициенты.*

---

<sup>1</sup> 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*),  $\xi$ . Протяженность реакции определяется отношением

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

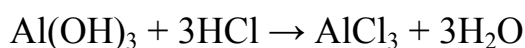
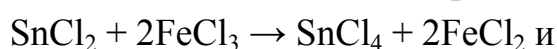
где  $\Delta n$  – изменение количества любого из веществ в результате реакции,  $\nu$  – стехиометрический коэффициент этого же вещества.

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  $\nu N_A$  структурных единиц каждого реагента. Можно отметить, что из уравнения (1) следует, что для реагента коэффициент  $\nu$  в знаменателе должен быть отрицательным, так как  $\Delta n$  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  $\xi$  – протяженности реакции (количества вещества реакции) в школьном курсе химии не затруднило бы, а облегчило восприятие материала.

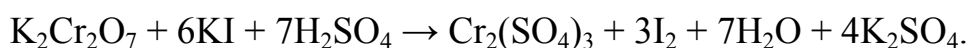
Есть еще одна проблема стехиометрии, связанная с понятием химический эквивалент и законом эквивалентов. Не пересказывая полностью соответствующие определения, напомним, что по закону эквивалентов в реакции участвует равное число эквивалентов (равное количество вещества эквивалента) окислителя и восстановителя 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  $\text{O}^{-2}$ . 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 grossenrichtig 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.