

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основных реакциях отдает, присоединяет или каким-либо другим способом эквивалента одному протону, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

Например, **в кислотно-основной реакции** $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ эквивалент щавелевой кислоты можно определить из пропорции:

1 молекула $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	отдает	2 H^+ иона
f часть молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	отдает	1 H^+ ион (по определению эквивалента)

Решая эту пропорцию, получим $f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1 \cdot 1}{2} = \frac{1}{2}$, т.е. одному иону H^+ в этой реакции эквивалентна $\frac{1}{2}$ часть молекулы $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, которая является эквивалентом щавелевой кислоты. Эту эквивалентность записывают в общем виде для вещества X:

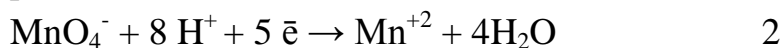
$$\mathcal{E}(X) = f_{\text{экв}} \cdot X$$

Или для щавелевой кислоты $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = f \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналогично рассуждая (обычно мысленно), можно получить для KOH: $\mathcal{E}(\text{KOH}) = \text{KOH}$.

Например, **в окислительно-восстановительной реакции:**



которую методом ионно-электронного баланса уравнивают с помощью полуреакций:



из полуреакций видно, что

1 ион	присоединяет	5 \bar{e}
-------	--------------	-------------



f часть иона MnO_4^-	присоединяет	1 \bar{e}
-------------------------------	--------------	-------------

(по определению эквивалента)

Решая эту пропорцию получим $f_{\text{экв}}(\text{MnO}_4^-) = \frac{1 \cdot 1}{5} = 1/5$, т.е. в этой реакции одному электрону эквивалентна $1/5$ иона MnO_4^- , которая и является его эквивалентом: $\mathcal{E}(\text{MnO}_4^-) = 1/5 \text{MnO}_4^-$. Поскольку из химической формулы KMnO_4 следует, что в одной молекуле перманганата калия содержится один перманганат-ион, то $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 1/5 \text{KMnO}_4$. Аналогично рассуждая в отношении щавелевой кислоты, получаем: $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Понятие эквивалента вещества относится только к конкретной химической реакции, без указания которой оно теряет смысл, т.к. в других реакциях вещество может иметь другие эквиваленты.

В обозначении эквивалента число z , показывающее, сколько протонов или электронов отдает или присоединяет реальная частица вещества, называется **числом эквивалентности**. Например, $z(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=2$, $z(\text{KMnO}_4)=5$.

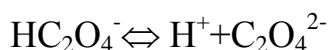
Число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалента одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления-восстановления - **фактор эквивалентности** ($f_{\text{эkv}}$). Фактор эквивалентности – величина обратная z : $f_{\text{эkv}}=1/z$. Например, $f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=1/2$, $f(\text{KMnO}_4)=1/5$.

Молярная масса эквивалента вещества – это масса одного моля эквивалента вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{эkv.}}(X) = M\left(\frac{1}{z} X\right) = f_{\text{эkv}} \cdot M(X), \text{ г/моль}$$

Пример. Определите молярную массу эквивалента щавелевой кислоты: а) в кислотно-основной реакции; б) в окислительно-восстановительной реакции.

Решение. а) Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является слабой двухосновной кислотой, которая диссоциирует в две стадии:



Тем не менее щавелевую кислоту невозможно оттитровать щелочью сначала до кислой соли, а затем до средней, так как соотношение констант диссоциации для нее $K_1/K_2 < 10^4$. Такие многоосновные кислоты титровать отдельно нельзя (см. учебник), поэтому щавелевую кислоту можно оттитровать только сразу до ее средней соли - оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В этом случае, как показано выше, $\text{Э}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = f_{\text{эkv}} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = \frac{1}{2} \cdot 126,06 = 63,03 \text{ г/моль}$$

б) В окислительно-восстановительных реакциях, как показано выше, эквивалентом щавелей кислоты тоже является половина ее молекулы, следовательно, $M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right) = 63,03 \text{ г/моль}$.

Способы выражения концентрации растворов

Одной из основных характеристик растворов является концентрация. **Концентрация** – это величина, показывающая количественное содержание одного вещества в другом в относительных единицах, таких, как: процент (%), кг/м^3 , г/см^3 , моль/дм^3 , кг/т и др.

В количественном химическом анализе наиболее часто используют массовую, молярную и процентную концентрации.

В качестве массовой концентрации широко применяется *титр* раствора. Различают обыкновенный (простой) и условный (по определяемому веществу) титры.

Простой титр (T) равен отношению массы растворенного вещества X к объему его раствора:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$$

где $m(X)$ и $V(X)$ – масса вещества X и объем его раствора соответственно.

В основном в качестве единицы $T(X)$ используют г/см^3 (г/мл), но иногда пользуются и производными единицами: кг/м^3 , мг/см^3 и др. Выраженный в г/см^3 титр показывает, сколько граммов вещества X содержится в 1см^3 его раствора.

Несмотря на одинаковую размерность, *титр не следует путать с плотностью!* Величина плотности раствора показывает массу 1 см^3 раствора, а не массу вещества в нем.

Титр по определяемому веществу $T(B/A)$, выраженный в г/см^3 , показывает, сколько граммов определенного вещества A взаимодействует с 1 см^3 стандартного раствора вещества B.

$$T(B/A) = \frac{m(A)}{V(B)}$$

Условный титр с обыкновенным титром связан формулой перехода вида:

$$T(B/A) = \frac{T(B)M(1/z A)}{M(1/z B)}$$

В аналитической химии используют две молярные концентрации: молярную концентрацию вещества и молярную концентрацию эквивалента вещества.

Молярная концентрация вещества X, выраженная в моль/дм^3 , показывает количество вещества X, содержащееся в 1 дм^3 (л) его раствора.

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(X)}$$

где $n(X)$ – количество вещества X, моль; $V(X)$ – объем раствора вещества X, дм^3 .

На этикетке молярную концентрацию показывают числом молярных масс вещества, содержащихся в 1 л его раствора. Например, $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ и т.п.

С титром молярная концентрация связана следующей формулой перехода:

$$c(X) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M(X)}, \text{ так как } n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

где $M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль. В формуле связи коэффициент 1000 устраняет разницу в размерностях $T(X)$ (г/см³) и $c(X)$ (моль/дм³).

Молярная концентрация эквивалента вещества X (бывшая нормальность N), выраженная в моль/дм³ (моль/л), показывает количество эквивалентов вещества X , содержащееся в 1 дм³ (1 л) его раствора.

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} X\right)}{V(X)}$$

где $n(1/z X)$ – количество эквивалентов вещества X , моль.

Молярная концентрация эквивалента, $c(1/z X)$ с $T(X)$ связана формулой:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) = \frac{T(X) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{z} X\right)}$$

где $M(1/zX)$ - молярная масса эквивалента вещества X , г/моль. Поскольку $M(1/z X) = 1/z M(X)$, то $c(1/z X) = z c(X)$.

Нормальным называется раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества в 1 дм³ (1 л), такую концентрацию обозначают «1 н.», от этой концентрации могут быть производные: 0,1 н., 2 н. и др. На этикетке раствора, концентрация которого соотнесена с концентрацией нормального раствора, должен быть указан фактор эквивалентности растворенного вещества. Например, 0,1 н. H_2SO_4 , $f_{ЭКВ}(H_2SO_4) = 1/2$.

В качестве процентной концентрации в химическом анализе в основном используют **массовую долю $\omega(X)$** , которая, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов вещества X содержится в 100 граммах его раствора или 100 граммах вещества, взятого на анализ:

$$\omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100}{m_{p-ра}} = \frac{m(X) \cdot 100}{m_{Ан.в-ва}}$$