

Лекция № 1: Основные законы общей химии. Стехиометрия. Химический эквивалент.

Цель лекции: изучить основные понятия и законы химии

1. *Закон постоянства состава. Соотношение масс элементов, формирующих данное соединение, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения.*

2. *Закон кратных отношений. Установлен Дальтоном в 1803г. В случае, когда два элемента образуют между собой несколько химических соединений, тогда имеет место отношение массы одного из элементов, приходящееся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, как небольших целых чисел.* Таким образом, элементы способны входить в состав соединений только в определенных пропорциях. Открытие этого закона явилось подтверждением атомной теории строения вещества. Только теперь идеи М.В. Ломоносова о строении вещества получили опытное подтверждение, и разработка атомно-молекулярного учения получила своё дальнейшее развитие.

Законы постоянства состава и кратных отношений не носят всеобщего характера, в отличие, например, от закона сохранения массы, основательность которого доказывается открытиями, сделанными после его установления. Дело в том, что после открытия изотопов получил подтверждение факт о постоянстве соотношения между массами элементов, образующих данное вещество, но только при условии постоянства изотопного состава этих элементов. Так, например, тяжелая вода содержит порядка 20% по массе водорода, тогда как обычная – только около 11%. Закон кратных отношений неприменим и в случае соединений переменного состава, открытых академиком Н.С. Курнаковым в начале XX века (пример: оксиды титана переменного состава $TiO_{1,46-1,56}$ и $TiO_{1,9-2,0}$), а также в случае, когда молекула вещества состоит из большого числа атомов (например, углеводороды состава $C_{20}H_{42}$ и $C_{21}H_{44}$).

3. *Закон объёмных отношений.* Этот закон в качестве обобщения вывел французский ученый Гей-Люссак (второе название закона – «химический»). *Объёмы газов, участвующих в акте химического взаимодействия, относятся друг к другу и к объёмам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.* Так, например, при взаимодействии 2 объёмов водорода и 1 объёма кислорода, образуются 2 объёма водяного пара.

4. *Закон Авогадро.* Установлен итальянским физиком Авогадро в 1811 г. *Одинаковые объёмы любых газов, отобранные при одной температуре и одинаковом давлении, содержат одно и то же число молекул.* Таким образом, можно сформулировать понятие количества вещества: 1 моль вещества содержит число частиц, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ (называемое постоянной Авогадро) или содержит столько молекул, атомов, ионов, электронов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 12г изотопа углерода ^{12}C . Следствием этого закона является то, что 1 моль любого газа занимает при нормальных условиях ($P_0 = 101,3 \text{ кПа}$ и $T_0 = 298 \text{ К}$) объём, равный 22,4л.

Под относительной атомной массой элемента понимают массу его атома, выраженную в атомных единицах массы (а.е.м.). В качестве относительной молекулярной массы элемента понимают массу его молекулы, выраженную в атомных единицах массы. Масса 1 моль данного вещества называется его мольной массой (выражается в г/моль). Относительной плотностью первого газа по отношению ко второму называется отношение массы первого газа к массе того же объёма второго газа, взятого при одной температуре и одинаковом давлении.

Под эквивалентом элемента понимают такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. Эквивалент водорода \mathcal{E}_H всегда равен 1, а эквивалент кислорода $\mathcal{E}_O=8$.

Эквивалент элемента равен: $\mathcal{E}_M = \frac{M}{CO}$, где: M – мольная масса элемента; CO – степень окисления элемента (валентность) в соединении.

Эквивалент кислоты равен: $\mathcal{E}_M = \frac{M}{x}$, где: M – мольная масса кислоты; x – основность кислоты.

Эквивалент основания равен: $\mathcal{E}_M = \frac{M}{y}$, где: M – мольная масса основания; y – кислотность основания.

Эквивалент соли равен: $\mathcal{E}_M = \frac{M}{z \cdot x}$, где: M – мольная масса соли; z – валентность катиона; x – количество атомов катиона в соединении.

Примеры: эквивалент кислорода равен: $\mathcal{E}_O = \frac{16}{2} = 8$ г-экв; эквивалент угольной кислоты H_2CO_3 равен: $\mathcal{E}_{H_2CO_3} = \frac{62}{2} = 31$ г-экв; эквивалент едкого натра NaOH равен: $\mathcal{E}_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40$ г-экв; эквивалент хлорида кальция $CaCl_2$ равен: $\mathcal{E}_{CaCl_2} = \frac{111}{2 \cdot 1} = 55,5$ г-экв.

Закон эквивалентов. Отношение масс (или объёмов) взаимодействующих друг с другом веществ прямо пропорционально их эквивалентным массам (объёмам). Математически это можно записать следующим образом:

$\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_1}{m_2}$, где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ – эквиваленты (эквивалентные массы) элементов; m_1, m_2 – реальные массы (не мольные массы) веществ, например в граммах.

Приближенное значение мольной массы атомов элемента позволяет определить *правило Дюлонга и Пти: Атомная теплоёмкость большинства простых веществ в твёрдом состоянии лежит в пределах 22-29 Дж/(моль*К) [в среднем около 26 Дж/(моль*К)]*. Отсюда следует, что разделив 26 на удельную теплоёмкость простого вещества, легко определить приближённое значение мольной массы атомов соответствующего элемента.

Понятие валентности возникло в химии в середине 19 века. Д.И. Менделеев установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе. *Валентность элемента – это способность его атомов соединяться с другими атомами в определённых соотношениях.* Способность атомов данного элемента соединяться друг с другом или с атомами других элементов может выражаться и другими способами – ковалентностью (число химических связей, образуемых атомом данного соединения) или координационным числом (число атомов, непосредственно окружающих данный атом).

Газовые законы. Основные газовые процессы.

Газовые законы

Под *парциальным давлением газа* P_p понимают давление этого газа в предположении, что при температуре смеси в объёме, занимаемом смесью, находится только рассматриваемый газ. В соответствии с *законом Дальтона*, *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений этих газов*: $P = \sum_{i=1}^k P_i$.

Для описания состояния идеального газа пользуются *уравнением Менделеева-Клапейрона*:

$PV = \frac{m}{M} RT$, где: P – давление газа, Па; V – объём газа, м³; T – температура газа, К; m – масса газа, кг; M – мольная масса газа, кг/моль; $R=8,31$ Дж/(моль*К) – универсальная газовая постоянная.

Уравнением, объединяющим газовые законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, является:

$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$, где: индекс «0» означает начальное состояние системы, например, при нормальных условиях; индекс «1» означает некоторое конечное состояние системы. *Нормальными условиями* (н.у.) считают $P_0=101,3$ кПа (нормальное атмосферное давление) и $T_0=298$ К (25°C). Однако во многих случаях приходится использовать в качестве нормальной температуры не 298К, а 273К (0°C). Это обусловлено тем, что многие справочные данные, необходимые для расчётов, получены не при 298К, а именно при 273К.

Плотность любого газа можно определить как:

$$\rho_g = \frac{M_g}{V_{cm}} = \frac{M_g}{22,4}, \text{ кг/м}^3,$$

где: M_g – мольная масса газа; $V_{cm}=22,4$ л/моль – объём, занимаемый 1 молем любого газа при н.у. (стандартный объём).

Плотность смеси газов определяется следующим образом:

$$\rho_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i * \gamma_i)}{100\%}, \text{ кг/м}^3,$$

где: r_i – плотность итого газового компонента смеси, кг/м^3 ; g_i – объёмное содержание итого газового компонента смеси, %; n – количество газовых компонентов смеси.

Например, плотность атмосферного воздуха при н.у. составляет $1,29 \text{ кг/м}^3$.

Плотность функционально зависит от температуры T и давления P :

Выведем функциональную зависимость плотности от температуры и давления. Для этого запишем объединённое уравнение в форме:

$$\Rightarrow \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \frac{P_0 m_z}{T_0 \rho_0^z} = \frac{P_1 m_z}{T_1 \rho_1^z} \quad \rho_1^z = \rho_0^z \frac{P_1 T_0}{P_0 T_1} \\ V_z = \frac{m_z}{\rho_z} \end{array} \right.$$

Аналогично плотности смеси газов рассчитывается мольная масса смеси газов:

$$M_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (M_i * g_i)}{100\%}, \text{ г/моль. Где: } M_i \text{ – мольная масса итого газового компонента смеси, г/моль; } g_i \text{ – объёмное содержание итого газового компонента смеси, \%; } n \text{ – количество газовых компонентов смеси.}$$

Например, мольная масса атмосферного воздуха при н.у. составляет около 29 г/моль .

Основные газовые процессы

Процессы, в которых участвует система, могут протекать при различных условиях. В связи с этим различают следующие основные варианты реализации указанных процессов.

1. *Изохорный процесс.* Объём системы остаётся постоянным ($dV=0$). Поэтому элементарная работа расширения системы $dA_p = PdV=0$, а вся теплота, сообщенная системе расходуется на изменение внутренней энергии, т.е. теплота приобретает свойства функции системы (не зависит от пути процесса): $dQ_v = dU$ или $Q_v = U_2 - U_1$.

2. *Изобарный процесс.* Давление $P = \text{const}$. Таким образом $dQ_p = d(U + PV)$, а работа расширения равна:

$$A_p = P(V_2 - V_1).$$

$$3. \text{Изотермический процесс. } T = \text{const. } dQ_T = dA_p = PdV \quad A_p = RT * \ln(V_2/V_1) = RT * \ln(P_1/P_2).$$

4. *Адиабатический процесс.* $dQ=0$. При адиабатическом процессе работа совершается системой за счёт убыли её внутренней энергии.

Более детально все эти процессы будут рассмотрены далее, в лекциях, посвящённых термодинамике. Здесь эти процессы указаны только для получения общих представлений. Следует также отметить, что наиболее общим случаем всех газовых процессов является политропный процесс (соотношение параметров выражено через величину n - показатель политропы).

Значение химии для энергетики

Обеспеченность энергией является важнейшим условием социально-экономического развития любой страны, ее промышленности, транспорта, сельского хозяйства, сфер культуры и быта.

Особенно много энергии потребляет химическая промышленность. Энергия тратится на осуществление эндотермических процессов, на транспортировку материалов, крошение и измельчение твердых веществ, фильтрацию, сжатие газов и т.п.. Значительных затрат энергии нуждаются в производстве карбида кальция, фосфора, аммиака, полиэтилена, изопрена, стирола и т.п.. Химические производства вместе с нефтехимическими являются энергоёмкими областями индустрии. Выпуская почти 7 % промышленной продукции, они потребляют в пределах 13-20% энергии, которая используется всей промышленностью.

Источниками энергии чаще всего являются традиционные невозобновимые природные ресурсы - уголь, нефть, природный газ, торф, сланцы. В последнее время они очень быстро истощаются. Особенно ускоренными темпами уменьшаются запасы нефти и природного газа, а они ограничены и непоправимы. Неудивительно, что это порождает энергетическую проблему.

В разных странах энергетическую проблему решают по-разному, тем не менее, всюду в её решение значительный вклад делает химия. Так, химики считают, что и в будущем (приблизительно еще лет 25-30) нефть сохранит свою позицию лидера. Но ее взнос в энергоресурсы заметно сократится и будет компенсироваться выросшим использованием угля, газа, водородной энергетики ядерного горючего, энергии Солнца, энергии земных глубин и других видов восстановительной энергии, включая биоэнергетику.

Уже сегодня химики беспокоятся о максимальном и комплексном энерготехнологическом использовании топливных ресурсов - уменьшением потерь теплоты в окружающую среду, вторичным использованием теплоты, максимальным применением местных топливных ресурсов и т.п..

Разработаны химические методы изъятия вязущей нефти (содержит высокомолекулярные углеводороды), значительная часть которой остается в подземных амбарах. Для увеличения выхода нефти в воду, которую закачивают в пласты, прибавляют поверхностно-активные вещества, их молекулы размещаются на границе нефть-вода, которая увеличивает подвижность нефти.

Будущее пополнение топливных ресурсов объединяют с рациональной переработкой угля. Например, измельченный уголь смешивается с нефтью, на добытую пасту действуют водородом под давлением. При этом образовывается смесь углеводородов. На добывание 1 т искусственного бензина тратится около 1 т угля и 1500 м водорода. Пока что искусственный бензин дороже добытого из нефти, тем не менее, важна принципиальная возможность его добывания.

Очень перспективной видится водородная энергетика, которая основывается на сжигании водорода, во время которого вредные выбросы не возникают. Тем не менее, для ее развития нужно решить ряд задач, связанных со снижением себестоимости водорода, созданием надежных средств его хранения и транспортировки и т.п.. Если эти задачи будут разрешимы, водород будет широко использоваться в авиации, водном и наземном транспорте, промышленном и сельскохозяйственном производствах.

Неисчерпаемые возможности содержит ядерная энергетика, ее развитие для производства электроэнергии и теплоты дает возможность высвободить значительное количество органического топлива. Здесь перед химиками стоит задача создать комплексные технологические системы покрытия энергетических затрат, которые происходят во время осуществления эндотермических реакций, с помощью ядерной энергии.

Большие надежды возлагаются на использование солнечной радиации (гелиоэнергетика). В Крыму действуют солнечные батареи, фотогальванические элементы которых превращают солнечный свет в электричество. Для опреснения воды и отопления жилья широко используются солнечные термоустановки, которые превращают солнечную энергию в теплоту. Солнечные батареи уже давно применяются в навигационных сооружениях и на космических кораблях. В

отличие от ядерной, стоимость энергии, которую добывают с помощью солнечных батарей, постоянно снижается.

Для изготовления солнечных батарей главным полупроводниковым материалом является кремний и соединения кремния. Ныне химики работают над разработкой новых материалов-преобразователей энергии. Это могут быть разные системы солей как накопители энергии. Дальнейшие успехи гелиоэнергетики зависят от тех материалов, которые предложат химики для преобразования энергии.

В новом тысячелетии прирост производства электроэнергии будет происходить за счет развития солнечной энергетика, а также метанового брожения бытовых отходов и других нетрадиционных источников добытия энергии.

Вопросы для самопроверки

1. Что изучает химия?
2. Назовите основные законы химии.
3. Сформулируйте закон эквивалентов.
4. Опишите значения химии для энергетиков.