

для техникумов

Б. В. АХМЕТОВ

Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии



для техникумов

Б.В. АХМЕТОВ

Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии

*Допущено
Министерством химической
промышленности СССР
в качестве учебного пособия
для средних
специальных учебных заведений*



*Ленинград • „ХИМИЯ”
Ленинградское отделение
1989*

ББК 541

A954

УДК 541.1/18(076.1)

Рецензенты: 1. Доцент кафедры физической химии ЛГУ канд. хим. наук *А. А. Пендин*. 2. Преподаватель Днепродзержинского заочного химико-технологического техникума *В. Д. Гутман*

Ахметов Б. В.

A954 Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. — Л.: Химия, 1988. — 240 с.: ил.
ISBN 5—7245—0249—6

Назначение сборника задач и упражнений — закрепление теоретических знаний по физической и коллоидной химии и выработка у учащихся навыков практического применения этих знаний. Содержание приводимых вопросов максимально увязано с проблемами производства.

Для учащихся техникумов химической и химико-технологической специальностей.

A 1708000000—171 Св. пл. для сред.
050(01)—89 спец. учеб. заведений 107—89

ББК 541

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Борель Варисович Ахметов

ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Редактор В. А. Станкевич
Техн. редактор Д. Д. Некрасова
Корректор М. З. Басина

ИБ № 2265

Сдано в набор 03.02.89. Подписано в печать 01.08.89. Формат бумаги 84×108 1/32. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 12,60 + форзац 0,1. Усл. кр.-отт. 12,7. Уч.-изд. л. 13,53. Тираж 32 000 экз. Зак. 55. Цена 75 к.

Ордена «Знак почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение, 191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ISBN 5—7245—0249—6

© Издательство «Химия», 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

История развития химической технологии убедительно доказала, что физическая химия имеет большое практическое значение. Она открывает широкие возможности активного управления химико-технологическими процессами, рационального использования сырья, повышения качества продукции, экономии энергетических ресурсов, защиты окружающей среды и многое другое. Значение предмета особенно возросло после того, как наша страна взяла курс на интенсивный путь развития народного хозяйства, внедрение прогрессивных технологических процессов, ведущих к повышению качества продукции, а также улучшению условий и повышению производительности труда. Поэтому в последние годы изучению физической и коллоидной химии в учебных заведениях химического профиля уделяется все большее внимание.

В освоении этой, важнейшей для химико-технологического образования, учебной дисциплины существенную роль играют практические занятия. Без практики, как показывает опыт, невозможно научиться творчески применять теоретические знания для решения производственных задач.

Основная цель задачника — подготовить учащихся к химико-технологическим расчетам и на конкретных производственных примерах раскрыть возможности приложения теории к практике.

Книга охватывает все темы курса физической и коллоидной химии, предусмотренные учебной программой для техникумов. В начале каждого раздела приведено краткое теоретическое введение и даны основные формулы, применяемые при решении задач по теме. Далее приводятся примеры использования этих законов и формул. Затем следуют упражнения и задачи для самостоятельной работы учащихся. Большинство задач снабжено ответами.

Предлагаемый сборник задач нацелен на осуществление межпредметной связи физической и коллоидной химии с обеспечиваемыми ею технологическими дисциплинами, изучаемыми в техникумах химического профиля. С этой целью в Приложении помещены таблицы и диаграммы, в которых приведены справочные данные, необходимые для решения ряда задач. Пользуясь ими и справочной литературой, читатель сможет решить многие задачи, возникающие при изучении технологических дисциплин, а также при выполнении курсовых и дипломных проектов.

В целях повышения эффективности обучения и его интенсификации содержание задач максимально приближено к производственным ситуациям. Кроме того, наряду с традиционными технологическими процессами использовались также и новейшие достижения химической науки, находящиеся в настоящее время на стадии исследования и внедрения в практику. Поэтому в ряде задач рассматриваются условия предполагаемых производств.

С той же целью интенсификации учебного процесса в задачник включены методики выполнения решений наиболее трудоемких задач с помощью программируемых микрокалькуляторов (ПМК) типов: БЗ-34, МК-56, МК-61, МК-72, МК-85 и т. п. Эти задачи помечены знаком (*).

Приступая к решению задач, следует:
перевести в единицы СИ все данные, приведенные в условиях задачи;

выявить зависимость, используемую для решения рассматриваемой задачи, или комплекс зависимостей — в случае сложной задачи;

наметить наиболее рациональный путь решения задачи и, по возможности, проделать алгебраические преобразования и вывести рабочую формулу для выполнения расчетной части решения;

дополнить, если это необходимо, условия задачи недостающими данными из справочного материала.

Для решений, требующих проведения большого числа однообразных или чрезвычайно сложных и трудоемких математических операций, рекомендуется использовать микро-ЭВМ. В книге приведены некоторые программы для решения таких задач.

Справочная и учебная литература, используемая при решении задач, указана в его теоретической части и обозначена:

- [1] — *Ахметов Б. В., Новиченко Ю. П., Чапурин В. И.* Физическая и коллоидная химия: Учеб. для техникумов. Л.: Химия, 1986. 320 с.
- [2] — Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб./Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 200 с.
- [3] — Справочник химика./Под ред. Б. П. Никольского и др. Л.: Химия, 1963—1966.
- [4] — *Вукалович М. П.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Машиностроение, 1967. 160 с.

Автор выражает глубокую признательность канд. хим. наук А. А. Пендину (каф. физической химии ЛГУ) и В. Д. Гутману (Днепродзержинский заочный химико-технологический техникум) за ценные замечания при рецензировании рукописи.

Автор будет весьма благодарен читателям, приславшим свои замечания и пожелания, направленные на улучшение данного учебного пособия.

Б. В. Ахметов

ВВЕДЕНИЕ

НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАСЧЕТАМ

Измерения и вычисления играют ведущую роль в современной химии. Как в лабораторных исследованиях, так и на производстве приходится измерять различные величины, выражая результаты числами. Последние не могут точно охарактеризовать рассматриваемую величину, что связано с несовершенством наших органов чувств, неточностью приборов, а во многих случаях и с особенностью измеряемых величин.

Таким образом число, выражающее исследуемую величину, является лишь ее приближенной характеристикой. Поэтому его обычно записывают, указывая значения отклонений, допущенных при измерениях. Например, если в результате измерений, произведенных с точностью 0,005 кг, получили, что масса тела равна 3,68 кг, то это следует записать так: $m = 3,68 \pm 0,005$ кг, т. е. действительное значение массы тела находится в пределах от 3,675 до 3,685 кг и может быть выражено каким-либо из чисел, заключенных между ними ($3,675 \text{ кг} < m < 3,685 \text{ кг}$).

Среднее отклонение от среднего результата измерений величины называется *погрешностью* измерений. Действительное значение рассматриваемой величины находится вблизи среднего результата измерений в области чисел, границы которой устанавливаются погрешностью измерений. Чем меньше погрешность измерений, тем ближе число к действительному значению рассматриваемой величины.

Результаты расчетов должны соответствовать точности значений рассматриваемых величин. Для этого необходим учет погрешности их измерений. Однако на практике во многих случаях можно производить расчеты без специального учета погрешности измерений. Но и в этом случае все же необходимо знать степень точности результатов вычислений. Для этого вводятся специальные правила, соблюдение которых

обязательно, для того чтобы получить результаты с ожидаемой точностью.

В основу приближенных расчетов без специального учета погрешности положено *правило округления*, а именно:

последняя цифра приближенного числа получается в результате отбрасывания последующих за ней недостоверных цифр.

Причем, если отбрасываемая цифра меньше пяти, то последнюю цифру приближенного числа записывают без изменения, а если она больше или равна пяти, то к последней цифре приближенного числа прибавляют единицу того же разряда: $\Delta H = 123,4567 \text{ кДж} = 123,46 \text{ кДж}$; $\Delta H = 321,6547 \text{ кДж} = 321,65 \text{ кДж}$.

При таком округлении число, характеризующее приближенное значение величины, состоит из верных цифр, а цифра низшего разряда этого числа (последняя в записи) имеет точность ± 1 того же разряда. Например, запись $m = 3,68 \text{ кг}$ означает $m = 3,68 \pm \pm 0,01 \text{ кг}$, а запись $m = 3,680 \text{ кг}$ означает $m = 3,680 \pm \pm 0,001 \text{ кг}$. Иными словами: во втором случае величину измеряли с точностью на порядок выше, чем в первом. Отсюда следует, что приписывать или отбрасывать нули в конце десятичной дроби, выражающей приближенное значение величины, категорически запрещается.

При выполнении математических действий над приближенными числами необходимо руководствоваться тем, что точность результата вычислений ограничивается точностью наименее точного из чисел, участвующих в этих расчетах. Т. е. точность результата вычислений не может превысить точность наименее точного из исходных чисел. Рассмотрим действие этого правила на конкретных примерах.

Сложение и вычитание. При этих математических действиях над приближенными числами необходимо предварительно выделить среди них наименее точное число, используемое в дальнейшем в качестве *основы*. Затем округлить остальные числа так, чтобы их точность превышала точность основы лишь на один разряд (для обеспечения достоверности всех значащих цифр окончательного результата). После этого выполнить над полученными числами соответствующие математические действия и, в заключение, округлить

полученный результат так, чтобы его точность соответствовала точности основы. Например, необходимо сложить числа 165,8; 20; 94,82, 0,9452. Наименьшей точностью среди этих чисел обладает число 20 — оно не имеет знаков после запятой, т. е. целое число. Это число и выделяют в качестве основы, а все остальные числа округляют с сохранением одной (дополнительной) цифры после запятой, т. е. на один разряд больше, чем у числа 20: $165,8 = 165,8$; $94,82 = 94,8$; $0,9452 = 0,9$. После такой подготовки полученные новые приближенные числа складывают в соответствии с обычными правилами сложения: $165,8 + 20 + 94,8 + 0,9 = 281,5$.

Затем полученный результат округляют, приводя его точность в соответствие с точностью числа 20, взятого за основу. Для этого последнюю цифру полученного результата отбрасывают в соответствии с общими правилами округления. Окончательный результат сложения: 282.

Аналогично поступают и при выполнении операции вычитания, так как это действие является частным случаем сложения.

Умножение и деление. Результат этих математических действий над приближенными числами содержит столько же значащих цифр, сколько их имеется у исходного числа с наименьшим количеством последних. Поэтому и в этом случае необходимо, как и при сложении, предварительно выделить число, используемое в качестве основы. Таковым в данном случае будет число, имеющее наименьшее количество значащих цифр. Остальные числа округляют так, чтобы у них количество значащих цифр было на одну больше, чем у числа, принятого за основу (для обеспечения достоверности всех значащих цифр окончательного результата). Например, при проведении расчета:

$$Y = (8,31441 \cdot 29,8)/0,434294$$

за основу следует взять число 29,8, так как оно состоит из трех значащих цифр, а количество значащих цифр у остальных чисел больше. Затем остальные числа следует округлить, оставляя в них по четыре значащие цифры (на одну цифру больше, чем у числа 29,8): $8,31441 = 8,314$; $0,434294 = 0,4343$.

После этого с полученными новыми приближенными числами производятся соответствующие математи-

ческие действия:

$$Y = (8,314 \cdot 29,8)/0,4343 = 570,47478.$$

Количество верных значащих цифр в этом результате не превышает трех. Поэтому полученное число округляют до 570, а остальные цифры отбрасывают, как недостоверные. Таким образом, окончательный результат: 570.

Возведение в степень и извлечение корня. Эти математические действия — частные случаи умножения и деления. Значит их точность оценивается так же, как и точность умножения и деления. Следовательно, результаты возведения в степень и извлечения корня содержат столько верных цифр, сколько их имеется в исходных числах. Например:

$$(1,753)^6 = 29,019603 = 29,02; \quad \sqrt[4]{957} = 5,5619615 = 5,56.$$

При использовании ЭВМ может быть получен результат, содержащий очень большое количество значащих цифр. Однако, учитывая сказанное ранее, количество верных цифр в полученном результате не может превзойти их количества в исходных числах. Поэтому результат следует округлить, с тем чтобы привести его точность в соответствие с точностью исходных чисел, т. е. конечный результат расчета должен содержать лишь верные цифры, а недостоверные цифры должны быть отброшены.

Работа с ПМК. Операции сложения, вычитания, умножения, деления и возведения в степень не представляют особой трудности. Затруднения у учащихся могут возникнуть лишь при извлечении корня произвольной степени. В таких случаях следует исходить из того, что $\sqrt[m]{B} = B^{1/m}$. Тогда выполнение этого расчета на ПМК будет иметь следующий вид: $m \rightarrow PX; F1/x;$ $B \rightarrow PX; Fx^Y.$

Исполнение этой программы рассмотрим на примере расчета значения $Y = \sqrt[1,7]{35,8}$. Действие производим в следующем порядке: в регистр PX вводим значение $m = 1,7$; нажатием на клавиши \boxed{F} и $\boxed{\div}$ определяем значение $1/1,7 = 5,8823529 \cdot 10^{-1}$; в регистр PX вводим значение $B = 35,8$; нажатием на клавиши \boxed{F} и \boxed{XY} определяем значение $\sqrt[1,7]{35,8} = 8,2044375.$

После выполнения соответствующего округления окончательно имеем: $Y = 8,20$.

Использование экспоненциальной формы. В прикладной химии часто оперируют чрезвычайно малыми и чрезвычайно большими числами. Математические действия над такими числами удобнее производить, представляя их в так называемой экспоненциальной форме. Приводим несколько примеров такого представления числа:

Обычная форма числа	Экспоненциальная форма числа
8314,41	$8,31441 \cdot 10^3$
96484,56	$9,648456 \cdot 10^4$
101325	$1,01325 \cdot 10^5$
0,000000131	$1,31 \cdot 10^{-7}$
3,6800	$3,6800 \cdot 10^0$
0,0000000000529177	$5,29177 \cdot 10^{-11}$

Число, представленное в экспоненциальной форме, состоит из двух сомножителей. Первый сомножитель называют *нормализованной мантиссой* числа; она представляет собой значащую часть числа, в которой десятичная запятая стоит сразу же после его первой ненулевой цифры. Второй сомножитель называется *характеристикой* числа и представляет собой число 10, возведенное в степень, которая выражает порядок рассматриваемого числа. Причем последняя цифра мантиссы числа приближенная, т. е. получена в результате округления.

В соответствии с вышеизложенным в приведенных примерах:

Число	Порядок	Число значащих цифр
$8,31441 \cdot 10^3$	3	6
$9,648456 \cdot 10^4$	4	7
$1,01325 \cdot 10^5$	5	6
$1,31 \cdot 10^{-7}$	-7	3
$3,6800 \cdot 10^0$	0	5
$5,29117 \cdot 10^{-11}$	-11	6

Экспоненциальная форма числа значительно упрощает работу с чрезмерно большими и чрезмерно малыми числами. Во-первых, она сокращает запись таких чисел. Например, число Авогадро практически невозможно записать иначе, как в экспоненциальной форме. Во-вторых, она упрощает ведение математиче-

ских операций «вручную». Особенно это относится к таким действиям, как умножение, деление, возведение в степень и извлечение корня, производимым над приближенными числами. Рассмотрим несколько примеров:

$$\begin{aligned}
 1. \quad & \frac{0,036^2 \cdot 0,028}{0,016^4 \cdot 0,014^2} = \frac{(3,6 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 2,8 \cdot 10^{-2}}{(1,6 \cdot 10^{-2})^4 (1,4 \cdot 10^{-2})^2} = \\
 & = \frac{3,6^2 \cdot 2,8}{1,6^4 \cdot 1,4^2} \frac{(10^{-2})^2 \cdot 10^{-2}}{(10^{-2})^4 (10^{-2})^2} = 2,8250552 \cdot 10^6 = 2,8 \cdot 10^6. \\
 2. \quad & \frac{0,00831441 \cdot 298}{96485} = \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 2,98 \cdot 10^2}{9,648 \cdot 10^4} = \\
 & = 2,5679579 \cdot 10^{(-3+2-4)} = 2,57 \cdot 10^{-5}.
 \end{aligned}$$

Здесь следует заметить, что достоверность (точность) результата вычислений в примере 1 такова, что записать его в обычной форме, не нарушив при этом правил записи приближенных чисел, практически невозможно. Действительно, верными здесь являются лишь две значащие цифры результата, однако при обычной записи числа в форме 2800000 право на верность приобретают и нули, стоящие после числа 28, что не соответствует действительности. При записи числа в экспоненциальной форме, его мантисса точно указывает, какие его цифры являются верными, независимо от порядка числа.

Особо ощутимо преимущество выражения числа в экспоненциальной форме при выполнении математических действий, связанных с использованием десятичных логарифмов.

Логарифмирование и потенцирование. Десятичным логарифмом числа B называется показатель n степени, в которую следует возводить число 10 (основание десятичного логарифма), чтобы получить число B . Например, десятичный логарифм числа 1 равен нулю ($1 = 10^0$), числа 100 — двум ($100 = 10^2$), числа 0,001 — минус трем ($0,001 = 10^{-3}$) и т. д. Условно десятичное логарифмирование записывается: $\lg B = \lg 10^n = n$ ($B = 10^n$).

Если в качестве основания взято число $e = 2,718281828...$, то логарифм называется натуральным (неперовым) и обозначается знаком \ln : $\ln B = \ln e^k = k$ ($B = e^k$).

Из определения логарифма следует:

логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей —

$$\log (AB) = \log A + \log B;$$

логарифм частного равен разности логарифмов делимого и делителя —

$$\log \frac{A}{B} = \log A - \log B;$$

логарифм степени равен произведению показателя степени на логарифм числа, возводимого в степень —

$$\log A^n = n \log A;$$

логарифм корня равен логарифму подкоренного выражения, деленному на показатель корня —

$$\log \sqrt[n]{A} = \frac{1}{n} \log A.$$

Здесь знак \log означает логарифм при любом основании.

Таким образом, логарифмировать можно лишь положительные числа, независимо от значения основания логарифма.

Потенцирование — это действие, обратное логарифмированию. Его обозначают:

знаком antilg при десятичном потенцировании —

$$\text{antilg } n = 10^n = B;$$

знаком \exp (экспонента) при натуральном потенцировании —

$$\exp k = e^k = B.$$

При логарифмировании и потенцировании приближенных чисел так же, как и при умножении, делении, возведении в степень и извлечении корня, количество значащих цифр в результате должно быть не более, чем в основе, в качестве которой в данном случае принимается логарифмируемое или потенцируемое число с наименьшим количеством значащих цифр. Например, после соответствующего округления имеем: $\lg 15 = 1,2$; $\lg 15,0 = 1,18$; $\lg 15,00 = 1,176$, хотя во всех приведенных случаях по таблице имеем одно и то же — 1,176. По той же причине $\ln 15 = 2,7$; $\ln 15,0 = 2,71$; $\ln 15,00 = 2,708$, хотя по таблице получим для всех случаев число 2,7081.

Задачи и упражнения

1. Смесь состоит из 4 кг азота, 1,2 кг водорода, 0,6 кг оксида углерода(II) и 16 кг метана. Какова общая масса смеси? Ответ: 22 кг.

2. Смесь состоит из 2 моль CO и 3 моль H_2 . Какова масса этой смеси, если молярные массы CO и H_2 равны $2,801 \cdot 10^{-2}$ и $2,02 \cdot 10^{-3}$ кг/моль? Ответ: $6,21 \cdot 10^{-2}$ кг.

3. Определите значение функции $Y = x_1 / (8,314 x_2)$ при:
а) $x_1 = 25\,000$ и $x_2 = 2,5 \cdot 10^4$; б) $x_1 = 500$ и $x_2 = 5 \cdot 10^2$;
в) $x_1 = 2,500 \cdot 10^4$ и $x_2 = 500,0$.

4. Определите значение функции $Y = A^x$ при следующих значениях A и x *:

а) 0,0458 и 7,58 б) 7,47 и 1,325; в) 3,98 и 0,235; г) e и 2,48;
д) e и 0,742; е) 10 и π ; ж) π и 10; з) e и $1 \cdot 10^8$.

5. Определите значение функции $Y = \sqrt[x]{B}$ при следующих значениях B и x :

а) 9,49 и 3,75; б) 0,349 и 7,78; в) 4,952 и 2,73; г) e и $3,15 \cdot 10^{-3}$; д) e и $1,41 \cdot 10^8$; е) 10 и 5,49; ж) 10,00 и $5,49 \cdot 10^{-1}$.

6. Вычислите значение $Y = 19,55^x \cdot x_2 \ln x_3$ при следующих значениях x_1 , x_2 и x_3 :

а) 1,35, 2,24 и 12,6; б) $3,2 \cdot 10^{-2}$, 2,3 и 0,027.

* Значение e на ПК можно получить возведением в степень 1: $e^1 = e$.

ГЛАВА I

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

[1, стр. 10—12, 15—16, 39—43]

Внешние (P , V , T и т. п.) и внутренние (N , m_N , \bar{u} , E_k) физические свойства идеального газа взаимосвязаны *основным уравнением кинетической теории агрегатного состояния*:

$$PV = Nm_N \bar{u}^2/3 = 2N\bar{E}_k/3, \quad (1)$$

где N , m_N , \bar{u} и E_k — численность, масса, среднеквадратичная скорость и среднеквадратичная энергия микрочастиц; P и V — абсолютное давление и занимаемый объем рассматриваемого количества газа.

Среднеквадратичная скорость микрочастиц идеального газа зависит от его температуры и химической природы:

$$\bar{u} = \sqrt{3RT/M}, \quad (2)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — молярная газовая постоянная; M — молярная масса рассматриваемого газа, кг/моль*.

Среднеквадратичная энергия микрочастиц идеального газа зависит лишь от температуры (уравнение Больцмана):

$$\bar{E}_k = 3kT/2, \quad (3)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Число частиц в 1 моль любого вещества равно числу Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹). Следовательно, кинетическая энергия частиц 1 моль вещества равна:

$$E_m = 3N_A kT/2 = 3RT/2, \quad (3a)$$

где $R = N_A k$ — молярная газовая постоянная.

Отношение числа N частиц к объему V занимаемого ими пространства — это концентрация n частиц:

* Не спутайте с принятой в химии (см. таблицу Менделеева) *относительной молекулярной массой* $M_{\text{отн}}$, которая выражается в углеродных единицах (у.е.): $M = M_{\text{отн}} \cdot 10^{-3}$, кг/моль.

$n_{\text{ч}} = N/V$. Учитывая это, преобразуем выражения (1) и (3):

$$n_{\text{ч}} = P/(kT) \text{ [м}^{-3}\text{]} = P/(kT \cdot 10^6) \text{ [см}^{-3}\text{]}. \quad (36)$$

Пример 1. Рассчитайте значения среднеквадратичной скорости и среднеквадратичной энергии молекул гелия при 20 °С.

Решение. Предварительно переведем температуру в единицы СИ: $T = 20^\circ\text{С} + 273 = 293 \text{ К}$. Затем найдем в таблице Менделеева относительную молекулярную массу гелия: $M_{\text{отн He}} = 4,00260 \text{ у.е.}$ Откуда молярная масса гелия равна: $M_{\text{He}} = 4,00260 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Принимая во внимание степень точности измерения температуры (три значащие цифры), округлим значение молярной массы до четырех значащих цифр: $M_{\text{He}} = 4,003 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Подставив соответствующие значения в выражения (2) и (3), получим:

$$\bar{u} = \sqrt{3RT/M} = \sqrt{3 \cdot 8,314 \cdot 293 / (4,003 \cdot 10^{-3})} = 1,35 \cdot 10^3 \text{ м/с};$$

$$\bar{E}_{\text{к}} = 3kT/2 = 3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293/2 = 6,06 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Пример 2. Газообразный гелий находится под давлением 15,0 МПа при температуре 10^5 К . Определите число микрочастиц гелия, содержащихся в 1 см^3 объема пространства.

Решение. В задаче требуется определить концентрацию $n_{\text{ч}}$ частиц гелия. Для этого достаточно воспользоваться выражением (36):

$$n_{\text{ч}} = 1,5 \cdot 10^7 / (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^5 \cdot 10^6) = 1,09 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}.$$

Пример 3. Определите массу гелия, находящегося в пространстве объемом 15,0 л при $2,50 \cdot 10^6 \text{ К}$, и каково его давление, если концентрация его микрочастиц равна $1,20 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Решение. Если в 1 см^3 содержится $1,20 \cdot 10^{18}$ частиц ($n_{\text{ч}} = 1,20 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), то в 15,0 л этого пространства ($V = 1,50 \cdot 10^4 \text{ см}^3$) их число будет составлять $N = n_{\text{ч}}V = 1,20 \cdot 10^{18} \cdot 1,50 \cdot 10^4 = 1,80 \cdot 10^{22}$ частиц. В 1 моль вещества содержится $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ частиц (число Авогадро). Отсюда — указанное количество гелия составляет:

$$n = N/N_A = 1,80 \cdot 10^{22} / (6,022 \cdot 10^{23}) = 2,99 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Зная молярную массу гелия [$M_{\text{He}} = 4,003 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$], рассчитываем массу гелия в 15,0 л при заданных условиях:

$$m = 2,99 \cdot 10^{-2} \cdot 4,003 \cdot 10^{-3} = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ кг}.$$

Для определения давления газа воспользуемся выражением (36):

$$P = 1,20 \cdot 10^{18} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2,50 \cdot 10^6 \cdot 10^6 = 4,14 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Задачи и упражнения

1. Какие микросвойства газа и как будут изменяться, если:
а) повысить его температуру; б) повысить его давление изотермическим сжатием; в) сконденсировать его; г) ионизировать его действием коронного разряда?

2. Как отразится на макросвойствах газа:

а) увеличение среднеквадратичной энергии его молекул;
б) увеличение среднеквадратичной скорости движения его молекул; в) увеличение концентрации частиц; г) увеличение среднего расстояния между молекулами; д) ассоциация его молекул; е) диссоциация его молекул?

3. Каково избыточное давление в емкости (в Па), если показания манометра:

а) 834 мм рт.ст.; б) 6,05 атм; в) 8,30 бар; г) 150 тор;
д) 1500 мм вод.ст.

Каково абсолютное* давление в этой емкости, если атмосферное давление равно 748 мм рт.ст.?

Ответы: а) $1,11 \cdot 10^5$ ($2,11 \cdot 10^5$); б) $6,13 \cdot 10^5$ ($7,13 \cdot 10^5$);
в) $8,50 \cdot 10^5$ ($9,50 \cdot 10^5$); г) $2,00 \cdot 10^4$ ($1,20 \cdot 10^5$); д) $1,47 \cdot 10^4$ ($1,14 \cdot 10^5$) Па.

4. Каково абсолютное давление в емкости, если атмосферное давление равно 754 мм рт.ст., а вакуумметр показывает:

а) 0,864 бар; б) 300 мм рт.ст.; в) 1475 мм вод.ст.;
г) 5345 Па; д) 0,605 атм.

Ответы: а) $1,41 \cdot 10^4$; б) $6,05 \cdot 10^4$; в) $8,61 \cdot 10^4$; г) $9,52 \cdot 10^4$;
д) $3,92 \cdot 10^4$ Па.

5. Определите значения при 450°C среднеквадратичной скорости и среднеквадратичной энергии молекул:

а) водорода; б) азота; в) кислорода; г) хлора; д) оксида азота(II); е) хлороводорода; ж) метана; з) этилена; и) оксида углерода(II); к) этана; л) аргона.

Сравните полученные результаты и объясните различие.

Ответы: а) $3,00 \cdot 10^3$; б) $8,02 \cdot 10^2$; в) $7,51 \cdot 10^2$; г) $5,04 \cdot 10^2$;
д) $7,75 \cdot 10^2$; е) $7,03 \cdot 10^2$; ж) $1,06 \cdot 10^3$; з) $8,02 \cdot 10^2$; и) $8,02 \cdot 10^2$;
к) $7,75 \cdot 10^2$.

6. Какова концентрация молекул водорода при $1,00 \cdot 10^6$ К и 1,20 МПа?

Ответ: $8,70 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

7. Температура электронного газа в установке «Токамак-10» $2,00 \cdot 10^7$ К, а концентрация электронов составляет $6,00 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Определите давление электронного газа.

Ответ: $1,66 \cdot 10^4$ Па.

* Абсолютное давление $P_{\text{абс}}$ определяют по формулам: $P_{\text{абс}} = P_{\text{изб}} - P_{\text{пр}}$ и $P_{\text{абс}} = P_{\text{пр}} - P_{\text{вак}}$, где $P_{\text{пр}}$ — давление окружающего пространства; $P_{\text{изб}}$ — показания манометра; $P_{\text{вак}}$ — показания вакуумметра.

8. Каково давление протонного газа в водородной плазме с температурой $1,20 \cdot 10^7$ К, если концентрация протонов в ней равна $6,00 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$?

Ответ: $9,94 \cdot 10^3$ Па.

9. Определите массу дейтерия в камере плазменной ловушки АМБАЛ, если объем плазмы в ней равен 30 л, а концентрация микрочастиц (молекул дейтерия) равна $3,00 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$? Каково давление в плазме, находящейся в этой ловушке, если ее температура $1,20 \cdot 10^7$ К?

Ответы: $2,99 \cdot 10^{-9}$ кг; $4,97 \cdot 10^3$ Па.

10. Водородная плазма с температурой $1,20 \cdot 10^7$ К находится в камере установки ГОЛ-3. Определите давление и массу водорода в аппарате, если его концентрация составляет $1,00 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, а объем камеры аппарата равен 30 л.

Ответы: $1,66 \cdot 10^7$ Па; $4,98 \cdot 10^{-6}$ кг.

11. Температура водородной плазмы в установке «Токамак-15» $1,00 \cdot 10^8$ К. Определите давление в плазме, если концентрация частиц в ней $3,00 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. Какова среднеквадратичная скорость протонов в этой плазме?

Ответы: $4,14 \cdot 10^5$ Па; $1,58 \cdot 10^6$ м/с.

12. Каковы среднеквадратичные скорости ионов H^+ и CH_3^+ в плазме электрической дуги реактора электрокрекинга метана, если температура в ней равна $2,00 \cdot 10^4$ К? Каковы среднеквадратичные скорости молекул CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 , находящихся в этой плазме?

Ответы: $2,23 \cdot 10^4$; $5,77 \cdot 10^3$; $5,58 \cdot 10^3$; $4,38 \cdot 10^3$; $4,22 \cdot 10^3$ м/с.

1.2. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

[1, стр. 12—15]

Взаимозависимость внешних физических свойств идеального газа описывается *уравнением состояния* (уравнение Клапейрона — Менделеева):

$$PV = (m/M) RT = nRT, \quad (4)$$

где m , M , n , P , V и T — масса, молярная масса, количество вещества, абсолютное давление, объем и абсолютная температура рассматриваемого газа.

Из уравнения (4) следует, что при одинаковых внешних условиях (P , $T = \text{const}$) объем V идеального газа, независимо от его природы, пропорционален количеству n вещества (закон Авогадро):

$$V_1/n_1 = V_2/n_2 = \dots = \text{const}. \quad (5)$$

Отсюда следует, что при одинаковых внешних условиях (P , $T = \text{const}$) 1 моль идеального газа, независимо от его природы, занимает одинаковый объем (молярный объем V_m). Так, при нормальных условиях (273 К, 101325 Па) 1 моль любого идеального

газа занимает объем $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ (нормальный молярный объем идеального газа).

В технологической практике часто используют так называемый *нормальный объем* V_0 , представляющий собой значение объема, который занял бы рассматриваемый газ, находясь при нормальных условиях. Его выражают в нормальных метрах кубических $[(\text{н})\text{м}^3]$ и определяют расчетным путем по *объединенному уравнению* газовых законов:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 = \dots = P_0 V_0 / T_0 = \text{const.} \quad (6)$$

Так, если при давлении P и температуре T газ занимает объем V , то его нормальный объем V_0 рассчитывают по формуле:

$$V_0 = 273PV / (101325T) = 2,69 \cdot 10^{-3} PV / T [(\text{н})\text{м}^3]. \quad (6a)$$

Такой пересчет называют приведением газа к нормальным условиям.

Воспользовавшись понятиями плотность ($\rho = m/V$) и молярная концентрация ($c = n/V$), из уравнения (4) получим еще две формулы:

$$\rho = PM / (RT) \quad (7);$$

$$c = P / (RT), \quad (8)$$

из которых следует

$$c = \rho / M. \quad (8a)$$

Преобразование выражения (7) дает еще одно соотношение:

$$\rho_2 = \rho_1 P_2 T_1 / (P_1 T_2), \quad (7a)$$

используемое при расчете плотности газа.

Пример 1. Какова плотность реакционного газа при 300°C и $1,30 \text{ МПа}$, если его плотность при стандартных условиях равна $2,153 \text{ кг/м}^3$?

Решение. За стандартные условия приняты температура 298 К и давление 101325 Па . Переведа значение температуры в единицы СИ ($T = 300^\circ\text{C} + 273 = 573 \text{ К}$), по формуле (7a) находим:

$$\rho = 2,153 \cdot 1300000 \cdot 298 / (101325 \cdot 573) = 14,4 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 2. Определите плотность и концентрацию этилена при 270°C и $5,00 \text{ МПа}$.

Решение. Расчеты проводятся по формулам (7) и (8). Предварительно переведем значение темпера-

туры в единицы СИ ($T = 270^\circ\text{C} + 273 = 543\text{ K}$) и по таблице Менделеева найдем значение молярной массы этилена [$M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,0280\text{ кг/моль}$]. Подставив соответствующие данные в формулы (7) и (8), получим:

$$\rho = 5000000 \cdot 0,0280 / (8,314 \cdot 543) = 31,0\text{ кг/м}^3;$$

$$c = 5000000 / (8,314 \cdot 543) = 1,11 \cdot 10^3\text{ моль/м}^3.$$

Пример 3. Плотность паров некоторого вещества при нормальных условиях равна $2,950\text{ кг/м}^3$. Какова молярная масса этого вещества?

Решение. Здесь рационально воспользоваться законом Авогадро и его следствием: если 1 моль любого газа при нормальных условиях (273 K и 101325 Па) занимает пространство объемом $2,24 \cdot 10^{-2}\text{ м}^3$, то его плотность при этих условиях будет определяться отношением: $\rho_0 = M/V_0$, m . Используя эту формулу, получим:

$$\begin{aligned} M &= \rho_0 V_0, \quad m = \rho_0 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = \\ &= 2,950 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 6,61 \cdot 10^{-2}\text{ кг/моль}. \end{aligned}$$

Пример 4. Пары $0,0240\text{ кг}$ вещества при 27°C и 912 мм рт. ст. занимают пространство объемом $0,0250\text{ м}^3$. Какова молярная масса этого вещества?

Решение. Из выражения (4) имеем: $M = mRT/(PV)$. Переведем данные задачи в единицы СИ: $T = 27^\circ\text{C} + 273 = 300\text{ K}$; $P = (912/760)101325 = 1,22 \cdot 10^5\text{ Па}$. Подставив соответствующие значения в вышеприведенное выражение, получим:

$$M = 0,0240 \cdot 8,314 \cdot 300 / (1,22 \cdot 10^5 \cdot 0,0250) = 1,96 \cdot 10^{-2}\text{ кг/моль}.$$

Пример 5. В емкости вместимостью 1500 м^3 при -25°C и $4,00\text{ атм}$ содержится этилен. Определите его массу. Каким станет давление газа в емкости, если температура повысится до 25°C ?

Решение. Переведем вначале данные задачи в единицы СИ: $P_1 = 4,00 \cdot 101325 = 4,05 \cdot 10^5\text{ Па}$; $T_1 = -25^\circ\text{C} + 273 = 248\text{ K}$; $T_2 = 25^\circ\text{C} + 273 = 298\text{ K}$. Затем, пользуясь таблицей Менделеева, определим значение молярной массы этилена: $M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,0280\text{ кг/моль}$. В заключение, воспользовавшись выражением (4), получаем:

$$m = P_1 V M / (R T_1) = 4,05 \cdot 10^5 \cdot 1500 \cdot 0,0280 / (8,314 \cdot 248) = 8,25 \cdot 10^3\text{ кг}.$$

Затем, решив это же выражение (4) относительно давления, получим:

$$P_2 = mRT_2/(MV) = 8,25 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 298 / (0,0280 \cdot 1500) = 4,87 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Значение P_2 можно определить и иначе [по формуле (6)]; при $V = \text{const}$ имеем:

$$P_2 = P_1 T_2 / T_1 = 4,05 \cdot 10^5 \cdot 298 / 248 = 4,87 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 6. Установка пиролиза потребляет 1500 кг метана за 1 ч. Выразите расход газа в $(\text{н})\text{м}^3/\text{ч}$. Какова концентрация метана в момент поступления его в реактор, если давление в аппарате 201 кПа, а температура 2100 К?

Решение. Для определения расхода газа, воспользуемся следствием закона Авогадро: 1 моль газа при нормальных условиях занимает объем $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; тогда m кг газа с молярной массой M кг/моль займет объем: $V_0 = (m/M) \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$. Пользуясь таблицей Менделеева, определим молярную массу метана: $M_{\text{CH}_4} = 0,0160 \text{ кг/моль}$. Подставив соответствующие значения в формулу, получим:

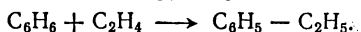
$$V_0 = (1500/0,0160) \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 2,10 \cdot 10^3 \text{ м}^3.$$

Это значит, что расход газа составляет $2,10 \cdot 10^3 (\text{н})\text{м}^3/\text{ч}$.

На второй вопрос получим ответ, воспользовавшись формулой (8):

$$c = P/(RT) = 2,01 \cdot 10^5 / (8,314 \cdot 2100) = 11,5 \text{ моль/м}^3.$$

Пример 7. Этилбензол для производства стирола получают алкилированием бензола этиленом при 200°C и $3,45 \cdot 10^6 \text{ Па}$ в присутствии BF_3 (катализатор) по реакции:



Рассчитайте расход этилена для нормальной работы установки производительностью 40 т/ч этилбензола, если на основную реакцию затрачивается 93 % от общего расхода.

Решение. Согласно уравнению реакции, на получение 1 моль продукта требуется 1 моль этилена, но действительный расход его в 100/93 раз больше. Количество $n_{\text{эб}}$ продукта, производимого установкой за 1 ч, составляет:

$$n_{\text{эб}} = 40000/0,106 = 3,77 \cdot 10^5 \text{ моль,}$$

где 0,106 — молярная масса этилбензола, в кг/моль (определяется по таблице Менделеева).

Исходя из этого, расход этилена равен:

$$n_{\text{э}} = 3,77 \cdot 10^5 \cdot 100/93 = 4,06 \cdot 10^5 \text{ моль/ч.}$$

В заключение, воспользовавшись следствием из закона Авогадро, определяем объемный расход этилена, приведенный к нормальным условиям:

$$V_0 = 4,06 \cdot 10^5 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2} = 9,74 \cdot 10^3 \text{ (н) м}^3/\text{ч}.$$

Задачи и упражнения

1. Плотность воздуха при нормальных условиях равна 1,293 кг/м³. Какова его плотность при 25 °С и 742 мм рт.ст.?

Ответ: 1,16 кг/м³.

2. Какова плотность ацетилена при 65 °С и 12 МПа?

Ответ: 11,1 кг/м³.

3. Плотность оксида углерода(II) при 800 °С равна 7,10 кг/м³. Определите концентрацию и давление газа.

Ответы: 254 моль/м³; 2,68 МПа.

4. Плотность метана при 580 °С равна 3,2 кг/м³. Определите концентрацию газа и давление в аппарате.

Ответы: 200 моль/м³; 1,42 МПа.

5. Плотность паров вещества X при 25 °С и 70 мм рт.ст. равна 1,85 кг/м³. Какова молярная масса этого вещества?

Ответ: 0,491 кг/моль.

6. $2,00 \cdot 10^{-4}$ кг вещества, испарившись при 22 °С и 405 мм рт.ст., заняло объем в $9,50 \cdot 10^{-5}$ м³. Какова молярная масса этого вещества? Определите плотность его паров при 25 °С и 745 мм рт.ст.

Ответы: 0,0956 кг/моль; 3,87 кг/м³.

7. В газгольдере вместимостью 2000 м³ поддерживается постоянное избыточное давление в 1500 мм вод.ст. Определите массу содержащегося в этом газгольдере ацетилена:

а) зимой (при —43 °С); б) летом (при 37 °С).

Атмосферное давление принять равным 745 мм рт.ст.

Ответы: $3,10 \cdot 10^3$; $2,30 \cdot 10^3$ кг.

8. На получение 1 кг ацетилена в плазмотроне производительностью 15 т/сут продукта расходуется 2,38 кг метана. Рассчитайте объемный расход сырья и его концентрацию на входе в реактор, если аппарат работает при 1600 °С и 50 кПа.

Ответы: 87,5 (н)м³/ч; 3,21 моль/м³.

9. Водород в реактор для получения анилина по способу Зинина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), подается при 0,2 МПа и 250 °С. Рассчитайте объемный расход и плотность газа на выходе в аппарат, если он производит 36 кг/ч продукта, а для его нормальной работы необходим 5-кратный избыток водорода.

Ответы: 130 (н)м³/ч; $9,20 \cdot 10^{-2}$ кг/м³.

10. На получение 1 т этанола прямой гидратацией этилена расходуется 865 кг этилена. Определите объемный расход сырья на установку производительностью 150 т/сут спирта. Каким должен быть объем газгольдера для хранения 2-часового аварийного запаса этилена при 20 °С и 1,8 МПа?

Ответы: $3,69 \cdot 10^3$ (н)м³/ч; 446 м³.

11. Цех синтезирует 88 т/сут хлороводорода по реакции: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$. Определите объемный расход хлора и во-

дорода для обеспечения работы этого цеха, учитывая, что расход водорода на 10 % превышает стехиометрическую норму.

Ответы: 1124; 1236 (н)м³/ч.

12. Установка по производству этиленоксида выпускает 15 т/сут продукта. Каким должен быть объем газгольдера для хранения 2-часового запаса этилена на случай аварийного прекращения поступления его в цех, если давление в этом газгольдере 21 атм, температура 24 °С, а процесс идет по уравнению: $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$? Принять во внимание, что степень превращения этилена в этиленоксид 60 %.

Ответ: 55,0 м³.

13. Осваивается получение уксусного альдегида каталитическим окислением этилена по реакции: $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}$. Каким должен быть объемный расход этилена для обеспечения работы проектируемой установки, если ее производительность 170 т/сут продукта и выход его составляет 90 % от расхода этилена? Каким будет давление газа в газгольдере вместимостью 2000 м³, в котором при 20 °С будет содержаться 2-часовой аварийный запас этилена?

Ответы: 4010 (н)м³/ч и 0,436 МПа.

14. Циклогексанол получают гидрированием фенола при 150 °С и 2,00 МПа в присутствии никелевого катализатора по реакции: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$. Рассчитайте объемный расход водорода на установке производительностью 5,6 т/ч, если требуется 10-кратный избыток его относительно стехиометрической потребности. Определите вместимость емкости для хранения 2-часового аварийного запаса водорода при 25 °С и 18,0 МПа.

Ответы: $37,6 \cdot 10^3$ (н)м³/ч и 463 м³.

15. Хлоропрен, являющийся основным сырьем в производстве наирита, получают гидрохлорированием винилацетилена по реакции: $\text{HCl} + \text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$, протекающей при 60 °С и 0,12 МПа. Каким должен быть объемный расход HCl для обеспечения нормальной работы установки производительностью 34 т/сут хлоропрена, если степень превращения сырья составляет 90 %.

Ответ: 394 (н)м³/ч.

16. Полимер «тефлон» получают полимеризацией тетрафторэтилена. Определите объемный расход сырья (газ) на получение 8 т/ч полимера, если выход продукта составляет 87 %.

Ответ: $2,06 \cdot 10^3$ (н)м³/ч.

1. 3. ИДЕАЛЬНАЯ ГАЗОВАЯ СМЕСЬ

[1, стр. 17—20]

Физические свойства идеальной газовой смеси подчиняются уравнению состояния (4) идеального газа со всеми вытекающими из него газовыми законами, а также *закону Дальтона*:

каждый компонент идеальной газовой смеси ведет себя так, словно он один занимает весь объем, занимаемый этой смесью,

Совместное рассмотрение уравнения (4) и закона Дальтона приводит к понятиям парциальное давление P_i и парциальный объем V_i компонента i газовой смеси:

$$P_i = n_i RT/V = m_i RT/(M_i V); \quad (9)$$

$$V_i = n_i RT/P = m_i RT/(M_i P), \quad (10)$$

где T , P и V — температура, давление и объем рассматриваемой идеальной газовой смеси; n_i , m_i , M_i , P_i и V_i — количество вещества, масса, молярная масса, парциальное давление и парциальный объем компонента i этой смеси.

Из выражения (9) следует:

$$P_i = (n_i/V) RT = c_i RT, \quad (9a)$$

где c_i — молярная концентрация компонента i в газовой смеси.

Значения парциальных величин компонентов идеальной газовой смеси могут быть определены и исходя из ее состава:

$$P_i = x_i P \quad (9'a); \quad V_i = x_i V, \quad (10a)$$

где x_i — молярная (объемная) доля компонента i в смеси.

На идеальные газовые смеси распространяется правило аддитивности, выражающееся в данном случае так называемым *правилом смешения*, согласно которому, любое аддитивное свойство (плотность, удельный объем, молярная теплоемкость, молярная масса и т. п.) идеальной газовой смеси рассчитывается по уравнению:

$$A = \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_k x_k = \sum (\alpha_i x_i), \quad (11)$$

где A — некоторое аддитивное свойство газовой смеси; $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ — значения этого свойства для компонентов 1, 2, ..., k этой смеси; x_1, x_2, \dots, x_k — молярные (объемные) доли компонентов в рассматриваемой газовой смеси.*

Пример 1. Рассчитайте парциальные давления при 350 °C и 1,20 МПа компонентов газовой смеси, приготовленной смешением C_3H_6 , NH_3 и O_2 в объемном отношении 25/3/6.

Решение. Предварительно необходимо рассчитать значения молярных (объемных) долей компонен-

* Если состав смеси задан в массовых долях (g_i), то его следует пересчитать в молярные (объемные) доли: $x_i = (g_i/M_i) / \sum (g_i/M_i)$.

тов указанной смеси:

$$x_{\text{C}_3\text{H}_6} = 25/(25 + 3 + 6) = 25/34 = 0,73;$$

$$x_{\text{NH}_3} = 3/(25 + 3 + 6) = 3/34 = 0,09;$$

$$x_{\text{O}_2} = 6/(25 + 3 + 6) = 6/34 = 0,18.$$

Исходя из полученных результатов, по формуле (9а) находим:

$$P_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,73 \cdot 1,20 \cdot 10^6 = 8,76 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0,09 \cdot 1,20 \cdot 10^6 = 1,08 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,18 \cdot 1,20 \cdot 10^6 = 2,16 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Пример 2. Смесь газов, описанная в Примере 1, поступает при 400 °С и 2,50 МПа в реактор. Рассчитайте молярные концентрации ее компонентов на входе в реактор.

Решение. Из выражений (9) и (9а) имеем:

$$c_i = P_i/(RT) = x_i P/(RT).$$

Воспользовавшись результатами решения Примера 1, получим:

$$c_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,73 \cdot 2,50 \cdot 10^6 / (8,314 \cdot 673) = 326 \text{ моль/м}^3;$$

$$c_{\text{NH}_3} = 0,09 \cdot 2,50 \cdot 10^6 / (8,314 \cdot 673) = 40,2 \text{ моль/м}^3;$$

$$c_{\text{O}_2} = 0,18 \cdot 2,50 \cdot 10^6 / (8,314 \cdot 673) = 80,4 \text{ моль/м}^3,$$

где $T = 400^\circ\text{C} + 273 = 673 \text{ К}$.

Пример 3. При нитровании пропана получили газовую смесь следующего состава [в % (об.)]: CH_3NO_2 — 27,0; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ — 11,0; $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ — 62,0. Какова плотность этой смеси при 300 °С и 1,30 МПа?

Решение. Искомая величина определяется по формуле (7):

$$\rho = PM/(RT).$$

Однако для этого необходимо знать среднюю молярную массу M рассматриваемой смеси. Последнюю определяем по правилу смешения (11):

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3,$$

где x_1, x_2, x_3 и M_1, M_2, M_3 — молярные доли и молярные массы компонентов CH_3NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ газовой смеси.

Из условий задачи следует:

$$x_1 = 27,0/100 = 0,270; \quad x_2 = 11,0/100 = 0,110;$$

$$x_3 = 62,0/100 = 0,620.$$

Пользуясь таблицей Менделеева, находим:

$$M_1 = 0,061; \quad M_2 = 0,075; \quad M_3 = 0,089 \text{ кг/моль.}$$

Подставляя полученные значения в соответствующие уравнения, получим:

$$M = 0,270 \cdot 0,061 + 0,110 \cdot 0,075 + 0,620 \cdot 0,089 = 0,080 \text{ кг/моль;}$$

$$\rho = 1,30 \cdot 10^6 \cdot 0,080 / (8,314 \cdot 573) = 21,8 \text{ кг/м}^3.$$

В случае газовых смесей, состоящих из очень большого числа компонентов, вычисление средней молярной массы становится громоздким и утомительным. В таких случаях решение данной задачи можно полностью «поручить» ПМК.

Программа. Плотность газовой смеси:

ПО	ПЗ	О	П1	ИПЗ	ИПО	—	1	+	С/П
С/П	×	ИП1	+	П1	FLO	04	ИПД	×	ИПС
ИПВ	×	÷	П2	С/П					

Инструкция.

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	R	Набр. "R", наж. $\boxed{П}$ и $\boxed{/ - /}$	"R"	"R"
2	T	Набр. "T", наж. $\boxed{П}$ и $\boxed{ВП}$	"T"	"T"
3	P	Набр. "P", наж. $\boxed{П}$ и $\boxed{Сх}$	"P"	"P"
4	N	Набр. "N", наж. $\boxed{В/О}$ и $\boxed{С/П}$	"N"	"1"
5	x_1	Набр. " x_1 ", наж. $\boxed{С/П}$	" x_1 "	" x_1 "
6	M_1	Набр. " M_1 ", наж. $\boxed{С/П}$	" M_1 "	"2"

Повторить пп. 5 и 6 с x_i и M_i до x_N и M_N в последовательности, соответствующей сигналам $i = 2, i = 3$ и т. д. до $i = N$, выходящим на дисплей после каждого ввода M_i .

Вывод результатов (после ввода M_N): $M = P1$, $\rho = PX = = P2$.

Примечания. N — число компонентов рассматриваемой смеси; i — порядковый номер компонента смеси (устанавливается произвольно).

Пример 4. Газовую смесь следующего состава [в % (об.)]: H_2 — 93,0; N_2 — 5,0; CH_4 — 1,0; Ar — 1,0 необходимо смешать с азотом так, чтобы объемное отношение водорода с азотом в приготовленной смеси стало равным 2/1. Сколько м^3 азота потребуется для смешения со 100 м^3 исходной смеси? Каким станет состав смеси после дополнения ее азотом? Давление и температуру газов принять постоянными.

Решение. Судя по составу исходной смеси, в ней содержится водорода — $V_{\text{H}_2} = 100 \cdot 0,93 = 93 \text{ м}^3$; азота — $V_{\text{N}_2} = 100 \cdot 0,05 = 5 \text{ м}^3$.

Для выполнения условия, указанного в задаче, содержание азота в смеси должно быть $V'_{\text{N}_2} = 93/2 = 46,5 \text{ м}^3$. В смеси уже присутствует 5 м^3 азота, следовательно, для удовлетворения условия задачи достаточно добавить к указанному объему смеси $46,5 - 5,0 = 41,5 \text{ м}^3$ азота. Тогда общий объем газовой смеси станет равным $100 + 41,5 = 141,5 \text{ м}^3$. В этом объеме содержится: 93,0 $\text{м}^3 \text{H}_2$; 46,5 $\text{м}^3 \text{N}_2$; 1,0 $\text{м}^3 \text{CH}_4$ и 1,0 $\text{м}^3 \text{Ar}$. В объемных долях это будет составлять: H_2 — $93,0 \cdot 100/141,5 = 65,7 \%$; N_2 — $46,5 \cdot 100/141,5 = 32,9 \%$; CH_4 и Ar — по $1,0 \cdot 100/141,5 = 0,7 \%$.

Задачи и упражнения

1. Определите парциальное давление этилбензола в смеси его с водяным паром на входе в реактор дегидрирования, если на 1 кг этилбензола в смеси приходится 2,6 кг воды, а температура воды 605 °С и давление 780 мм рт. ст.

Ответ: $6,38 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

2. Смесь азота и водорода в объемном отношении 1/3 находится при 450 °С и 20 МПа. Какова молярная концентрация компонентов этой смеси? Каким станет результат, если:

а) повысить давление на 20 %; б) понизить давление в 2 раза; в) повысить температуру на 50 °С?

Ответы: $8,3 \cdot 10^2$; $2,5 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$; а) $1,0 \cdot 10^3$; $3,0 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$; б) $4,2 \cdot 10^2$; $1,2 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$; в) $7,8 \cdot 10^2$; $2,3 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$.

3. Содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси, поступающей в контактный аппарат для окисления аммиака, составляет 11 % (об.). Каковы парциальные давления аммиака и кислорода в этой смеси, если ее температура 160 °С, а давление 0,73 МПа? Содержание кислорода в воздухе принять равным 21 % (об.).

Ответы: $8,0 \cdot 10^4$ и $1,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

4. Исходная реакционная смесь для окислительного аммонолиза пропилена готовится смешением пропилена, аммиака и воздуха в объемном отношении $10(10/2/12)/12$. Определите значения парциальных давлений компонентов этой смеси в момент поступления ее в реактор, если температура в аппарате 465 °С, давление 0,21 МПа. Состав воздуха принять [в % (об.)]: O_2 — 20. и N_2 — 80.

Ответ: 90,5; 10,9; 21,6; 86,9 кПа.

5. Рассчитайте парциальные давления и молярные концентрации компонентов газовой реакционной смеси нижеприведенного состава, если ее температура 300 °С, давление 2,5·10⁶ Па:

Вариант (В)	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (масс.)							
C ₆ H ₆	47,5	46,5	42,0	45,0	43,5	40,5	39,0	37,5
C ₃ H ₆	15,8	15,5	14,0	15,0	14,5	13,5	13,0	12,5
C ₃ H ₈	36,7	38,0	44,0	40,0	42,0	46,0	48,0	50,0

Ответы: для В1 249; 82,9 и 193 моль/м³; 1,19; 0,395 и 0,918 МПа.

6. * Определите плотность синтез-газа нижеприведенного состава при 400 °С и 3,00 МПа:

Вариант (В)	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (об.)							
CO	31,0	30,0	28,0	25,0	20,0	23,0	27,0	28,5
H ₂	51,5	56,0	70,0	65,0	67,0	66,0	62,0	57,5
CO ₂	15,0	12,5	10,0	8,0	11,0	7,0	9,0	12,0
CH ₄	1,0	0,5	0,5	1,0	0,7	1,5	1,3	1,1
N ₂	1,5	1,0	0,5	1,0	1,3	0,5	0,7	0,9

Ответы: 9,06; 8,25; 7,43; 7,04; 6,57; 6,32; 7,06 и 7,96 кг/м³.

7. Природный газ нижеприведенного состава, смешиваясь с кислородом в объемном отношении 5/2, поступает в реактор окислительного пиролиза при 1500 °С и 0,10 МПа. Вычислите молярные концентрации компонентов этой смеси на входе в реактор, если ее состав следующий:

Вариант (В)	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (об.)							
CH ₄	98,0	98,4	98,8	98,2	98,1	98,3	98,5	99,0
C ₂ H ₆	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2
CO ₂	0,4	0,3	0,1	0,4	0,3	0,4	0,2	0,1
N ₂	1,2	1,0	0,9	1,1	1,2	1,0	1,0	0,7

Ответы: для В1 4,75; 0,02; 0,02; 0,06 и 1,94 моль/м³.

8. * Обратные газы производства уксусной кислоты окислением ацетальдегида после их обогащения свежим ацетальдегидом и воздухом имеют следующий состав:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (об.)							
O ₂	9,0	8,0	8,0	9,0	7,0	8,0	7,0	9,0
CH ₃ CHO	28,0	26,0	27,0	28,0	30,0	25,0	29,0	30,0
CH ₃ COOH	0,7	0,8	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,1
N ₂	62,3	65,2	64,0	62,0	62,0	66,0	63,1	59,9

Какова плотность этих газов (реакционной смеси) на входе в реактор, если их температура 70 °С, давление 0,50 МПа?

Ответы: 33,06; 32,70; 32,96; 33,16; 33,40; 32,64; 33,21 и 33,51 кг/м³.

9. * Газы окислительного пиролиза метана покидают реакторное отделение цеха при 80 °С и 0,60 МПа. Каковы их средняя молярная масса и плотность, если их состав следующий:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (об.)							
CH ₄	12,5	11,3	10,2	9,2	9,0	11,4	10,7	9,3
C ₂ H ₂	9,0	8,7	8,4	8,1	7,8	7,5	7,2	7,0
C ₂ H ₄	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,4	1,0	1,1
CO	26,0	26,4	26,8	27,0	26,5	26,9	26,2	26,6
CO ₂	3,0	3,2	3,3	3,5	3,6	3,8	3,9	4,0
H ₂	45,0	46,0	47,0	48,0	49,0	47,0	48,2	49,4
N ₂	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8	2,6

Ответы: 0,0151; 0,0150; 0,0149; 0,0148; 0,0146; 0,0149; 0,0147 и 0,0145, кг/моль; 3,09; 3,07; 3,05; 3,03; 2,98; 3,04; 3,00 и 2,97 кг/м³.

1. 4. РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

[1, стр. 22—25]

В условиях низких давлений и высоких температур свойства газов удовлетворительно описываются уравнением (4) состояния идеального газа. Когда же газ находится при высоких давлениях и низких температурах, свойства его не подчиняются уравнению (4) и сопутствующим ему газовым законам. В таких случаях для расчетов используют так называемые *уравнения состояния реального газа*. Наибольшее применение в технологических расчетах получило уравнение состояния, основанное на *принципе соответственных состояний*:

$$V = \beta nRT/P, \quad (12)$$

где β — коэффициент сжимаемости газа; он определяется по специальной диаграмме, как функция приведенных давления $\pi = P/P_{кр}$ и температуры $\tau = T/T_{кр}$ ($P_{кр}$ и $T_{кр}$ — критические давление и температура) (см. Приложение II, диагр. 1).

Уравнение (12) используют обычно для расчетов объема, концентрации, удельного объема и плотности реального газа. Если же необходимо определить (рассчитать) давление газа, то удобнее воспользоваться *уравнением Ван-дер-Ваальса*:

$$(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT, \quad (13)$$

откуда:

$$P = RT/(V_m - b) - a/V_m^2, \quad (13a)$$

где a и b — константы Ван-дер-Ваальса (см. Приложение I, I); V_m — молярный объем рассматриваемого газа.

Пример 1. Газообразный хлор поступает в реактор при 200 °С и 20,0 МПа. Определите концентрацию и плотность газа.

Решение. Решая уравнение (12) относительно концентрации c , находим:

$$c = n/V = P/(\beta RT).$$

А плотность можно вычислить по формуле (8а):

$$\rho = cM.$$

По *Приложению I.1* находим критические параметры хлора: $P_{кр} = 7,71$ МПа и $T_{кр} = 417,2$ К. Затем рассчитаем приведенные параметры газа: $\pi = 20,0/7,71 = 2,59$; $\tau = 473,2/417,2 = 1,13$.

По *Приложению II*, диагр. 1, используя найденные значения приведенных параметров, находим: $\beta = 0,46$.

Подставляя полученное значение и данные задачи в формулы, находим:

$$c = 2,00 \cdot 10^7 / (0,46 \cdot 8,314 \cdot 473,2) = 1,10 \cdot 10^4 \text{ моль/м}^3;$$

$$\rho = 1,10 \cdot 10^4 \cdot 0,071 = 785 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 2. В емкости вместимостью 600 м³ находится 1,06 · 10⁴ кг метана. Определите давление газа в емкости при 30 °С.

Решение. Здесь следует воспользоваться уравнением Ван-дер-Ваальса. Вначале рассчитаем по условиям задачи молярный объем метана в рассматриваемой емкости:

$$V_m = V/n = |n = m/M| = VM/m = 600 \cdot 0,016 / (1,06 \cdot 10^4) = \\ = 9,06 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Затем по *Приложению I.1* найдем константы Ван-дер-Ваальса для метана: $a = 0,228$ (Дж · м³)/моль²; $b = 4,28 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.

Подставив соответствующие данные в формулу (13а), получаем:

$$P = 8,314 \cdot 303 / (9,06 \cdot 10^{-4} - 4,28 \cdot 10^{-5}) - 0,228 / (9,06 \cdot 10^{-4})^2 = \\ = 2,92 \cdot 10^6 - 2,78 \cdot 10^5 = 2,64 \cdot 10^6 \text{ Па} = 2,64 \text{ МПа}.$$

Пример 3. Смесь водяного пара с пропиленом в молярном отношении 4/6 поступает в реактор при 200 °С и 20,0 МПа. Каковы плотность этой смеси и концентрации ее компонентов при указанных условиях?

Решение. Если допустить, что рассматриваемая смесь подчиняется закону Дальтона, то объемные доли ее компонентов равны:

$$\begin{aligned} \text{для водяного пара} & - 4/(4+6) = 4/10 = 0,4; \\ \text{для пропилена} & - 6/(4+6) = 6/10 = 0,6, \end{aligned}$$

Отсюда, воспользовавшись формулой (9а), имеем:

$$\begin{aligned} \text{парциальное давление воды} & - P_v = 0,4 \cdot 20,0 = 8,0 \text{ МПа}; \\ \text{парциальное давление пропилена} & - P_{\text{пр}} = 0,6 \cdot 20,0 = \\ = 12,0 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

Далее поступаем так же, как в Примере 1 данного раздела: сначала, используя принцип соответственных состояний, рассчитываем концентрации компонентов смеси:

$$c_i = P_i / (\beta_i R T),$$

затем, учитывая аддитивность свойств газовой смеси (закон Дальтона), рассчитываем ее плотность, как сумму массовых концентраций ее компонентов:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_v + \rho_{\text{пр}},$$

где массовые концентрации воды ρ_v и пропилена $\rho_{\text{пр}}$ определяются по формуле: $\rho_i = c_i M_i$.

Как и в Примере 1, находим по *Приложению I. 1* критические параметры:

$$\begin{aligned} \text{для воды} & - P_{\text{кр}} = 22,06 \text{ МПа}; T_{\text{кр}} = 647,1 \text{ К} \\ \text{для пропилена} & - P_{\text{кр}} = 9,18 \text{ МПа}; T_{\text{кр}} = 365,0 \text{ К}. \end{aligned}$$

Затем рассчитываем значения их приведенных параметров:

$$\begin{aligned} \text{для воды} & - \pi_v = 8,0/22,06 = 0,36; \tau_v = 513/647,1 = 0,79; \\ \text{для пропилена} & - \pi_{\text{пр}} = 12,0/9,18 = 1,31; \tau_{\text{пр}} = 513/365,0 = \\ = 1,40. \end{aligned}$$

Используя полученные значения, по *Приложению II*, диагр. 1 найдем коэффициенты сжимаемости:

$$\begin{aligned} \text{для воды} & - \beta_v = 0,78; \\ \text{для пропилена} & - \beta_{\text{пр}} = 0,88. \end{aligned}$$

Подставив соответствующие значения в формулы, использованные при решении Примера 1, получаем:

$$\begin{aligned} \text{для воды} & - c_v = 8,0 \cdot 10^3 / (0,78 \cdot 8,314 \cdot 513) = 2,40 \cdot 10^3 \\ \text{моль/м}^3; \\ \text{для пропилена} & - c_{\text{пр}} = 12,0 \cdot 10^3 / (0,88 \cdot 8,314 \cdot 513) = \\ = 3,19 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3. \end{aligned}$$

Отсюда массовые концентрации этих веществ в смеси равны:

$$\begin{aligned} \text{для воды} - \rho_{\text{в}} &= c_{\text{в}} M_{\text{в}} = 1,40 \cdot 10^3 \cdot 0,018 = 43,2 \text{ кг/м}^3; \\ \text{для пропилена} - \rho_{\text{пр}} &= c_{\text{пр}} M_{\text{пр}} = 3,19 \cdot 10^3 \cdot 0,042 = \\ &= 134,0 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Суммируя полученные результаты, окончательно получим: $\rho_{\text{см}} = 43,2 + 134,0 = 177,2 \text{ кг/м}^3$.

Задачи и упражнения

1. Какие явления подтверждают предположение, что собственный объем молекул газа ничтожно мал в сравнении с объемом, занимаемым этим газом при нормальных условиях?

2. Рассчитайте молярный объем и плотность паров бензола при 270 °C и 3,30 МПа.

Ответы: 8,21 м³/моль и 95,0 кг/м³.

3. Определите концентрацию и плотность этилена в реакторе полимеризации производства полиэтилена высокого давления при следующих параметрах процесса:

Вариант (В)	Давление, МПа	Температура, °C	Вариант (В)	Давление, МПа	Температура, °C
1	160	240	2	200	200
3	150	240	4	155	230
5	160	230	6	165	220
7	170	210	8	190	200
9	190	190	10	200	180

Ответы: для В1 1,67·10⁴ моль/м³ и 467 кг/м³.

4. Азот, используемый для промывки конвертерного газа, предварительно сжимают до 19,6 МПа и охлаждают до —45 °C. Какова плотность азота при этих условиях?

Ответ: 295 кг/м³.

5. Диоксид углерода поступает в реактор синтеза карбамида при 19,6 МПа. Какова его плотность на выходе из компрессора, если его температура равна 110 °C?

Ответ: 451 кг/м³.

6. Регулятор низкотемпературной полимеризации — изододecilмеркаптан — получают взаимодействием сероводорода с додециленом при 150 °C и 7,00 МПа. Рассчитайте плотность и концентрацию сероводорода на входе в реактор, если он подается чистым.

Ответы: 84,6 кг/м³ и 2,49·10³ моль/м³.

7. Этилен для синтеза этанола прямой гидратацией этилена подают в реактор, сжав его предварительно до 8,00 МПа. Рассчитайте плотность газа на выходе из компрессора, если его температура при этом достигает 110 °C.

Ответ: 73,2 кг/м³.

8*. Средний состав циркуляционного газа установки синтеза аммиака следующий [в % (об.)]: Н₂ — 64,5; N₂ — 21,5; NH₃ — 3,5; CH₄ — 5,5 и Ar — 5,0. Какова плотность этого газа на выходе из циркуляционного компрессора, если его давление 31,5 МПа, а температура 120 °C?

Ответ: 105,4 кг/м³.

9. Какова плотность воздуха на входе в турбодетандер установки АКТ-15, если он поступает туда при -148°C и 0,735 МПа, а его состав следующий [в % (об.)]: N_2 — 79,0; O_2 — 21,0?

Ответ: 22,5 кг/м³.

10. Пропилен поступает в реактор гидратации в смеси с водяным паром в молярном отношении a/b . Рассчитайте плотность реакционной смеси и концентрации ее компонентов на входе в реактор при следующем режиме работы аппарата:

Вариант	Давление, МПа	Температура, $^{\circ}\text{C}$	a	b
1	3,00	180	5,0	1,0
2	2,20	170	4,0	1,0
3	2,40	175	3,0	1,0
4	2,60	185	2,0	1,0
5	2,80	190	1,0	1,0
6	3,00	200	1,0	5,0
7	3,00	195	1,0	2,5

Ответы к В1: 30,9 кг/м³; 137 и 677 моль/м³.

1. 5. ЖИДКОСТЬ

[1, стр. 27—34]

Описание свойств жидкости через уравнение состояния, как это было в случае газов, нецелесообразно. Это уравнение, если бы его удалось выразить единой математической формулой, было бы исключительно громоздким и неудобным для использования: настолько сложна структура жидкости. Кроме того, значительное влияние на свойства жидкости оказывают тела, с которыми она контактирует. В связи с этим свойства жидкости принято описывать относительно простыми формулами, содержащими ограниченное число переменных, характеризующих рассматриваемую жидкость во взаимодействии с определенным телом: газом, несмешивающейся жидкостью и т. п. Так, зависимость давления жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, от ее температуры описывается графиками или таблицами (см. *Приложения I. 2 и I. 3 и II*, диагр. 2 и 3). По этим данным можно определять температуру кипения жидкости при заданном давлении и ее испаряемость при данной температуре.

На испарение жидкости расходуется энергия, количество которой зависит от природы жидкости, ее количества и условий испарения. Теплоту, необходимую для изотермического испарения 1 моль жидкости при

ее нормальной температуре кипения, называют *нормальной молярной теплотой испарения* $Q_{\text{исп}}$. Ее значение определяют опытным путем или по эмпирической формуле. Так, для большинства углеводов она может быть вычислена по *правилу Трютона*:

$$Q_{\text{исп}} = 89,12 T_{\text{кип}} [\text{Дж/моль}]^*, \quad (14)$$

где $T_{\text{кип}}$ — нормальная температура кипения рассматриваемой жидкости (температура кипения при 101325 Па), К.

Особое практическое значение имеет свойство поверхности раздела между жидкостью и другим телом: газом, твердым телом или не смешивающейся жидкостью, называемое *поверхностным натяжением* σ . Оно зависит от природы жидкости, природы граничащего с ней тела, температуры и наличия примесей в жидкости. Значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с воздухом, насыщенным парами рассматриваемой жидкости, приведены в *Приложении 1.4*, а также в [2, табл. 14].

Используя табличные значения поверхностного натяжения σ_0 в качестве стандартов, поверхностное натяжение σ_x любой другой жидкости можно определить опытным путем. Наиболее простыми методами такого определения поверхностного натяжения являются:

сталагмометрический (метод отсчета капель) —

$$\sigma_x = \sigma_0 \rho_x n_0 / (\rho_0 n_x); \quad (15)$$

тензиометрический (метод отрыва кольца) —

$$\sigma_x = f_x \sigma_0 / f_0, \quad (15a)$$

метод Ребиндера —

$$\sigma_x = P_x \sigma_0 / P_0 = P_x K. \quad (15b)$$

Здесь ρ_0 и ρ_x — плотности стандартной и испытуемой жидкостей; n_0 и n_x — числа капель стандартной и испытуемой жидкостей в заданном объеме прибора; f_0 и f_x — усилия, прилагаемые при отрыве кольца прибора от поверхностей стандартной и испытуемой жидкостей; P_0 и P_x — значения максимального давления в момент отрыва пузырька от кончика капилляра, погруженного в стандартную и испытуемую жидкости; $K = \sigma_0 / P_0$ — константа капилляра прибора Ребиндера.

Поверхностное натяжение между двумя несмешивающимися жидкостями 1 и 2 называют *пограничным натяжением* $\sigma_{1/2}$. Это свойство совместно с поверхностными натяжениями σ_1 и σ_2 контактирующих жидко-

* Точнее: $Q_{\text{исп}} = T_{\text{кип}} (36,61 + 8,31 \ln T_{\text{кип}}) [\text{Дж/моль}]$.

стей 1 и 2 на границе с собственным паром позволяет через уравнения Юнга и Гаркинса определять характер их взаимодействия:

критерий смачивания —

$$B = \cos \theta = (\sigma_2 - \sigma_{1/2})/\sigma_1; \quad (16)$$

критерий растекания —

$$S = \sigma_2 - (\sigma_1 + \sigma_{1/2}); \quad (16a)$$

признак смачиваемости жидкости (тела) 2 жидкостью 1, т. е. *лиофильности* жидкости (тела) 2 по отношению к жидкости 1 —

$$1 > B > 0 \quad (\theta < 90^\circ);$$

признак несмачиваемости жидкости (тела) 2 жидкостью 1, т. е. *лиофобности* жидкости (тела) 2 по отношению к жидкости 1 —

$$0 > B > -1 \quad (\theta > 90^\circ);$$

признак растекаемости жидкости 1 по поверхности жидкости (тела) 2 —

$$s > 0.$$

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) уменьшают поверхностное натяжение. В качестве меры этой способности ПАВ введена специальная величина — *поверхностная активность* A , выражающая убыль поверхностного натяжения σ жидкости при увеличении концентрации с ПАВ в ней на 1 моль/м³:

$$A = -d\sigma/dc.$$

В качестве единицы поверхностной активности принят 1 Гиббс (G) ($1G \equiv 1 \cdot 10^{-6}$ Н·м²/моль). Отсюда уменьшение поверхностного натяжения жидкости под действием ПАВ определяют по соотношению:

$$d\sigma = -A dc \quad (\Delta\sigma = -A \Delta c) \quad [\text{Н/м}]. \quad (17)$$

Вязкость является гидродинамическим свойством текучего тела. Ее мерой служит так называемая *динамическая вязкость* η , которая характеризует силу F сопротивления сдвигу с относительной скоростью $v \equiv 1$ м/с двух взаимнопараллельных слоев текучего тела с поверхностями $s \equiv 1$ м², удаленных друг от друга на расстояние $l \equiv 1$ м:

$$\eta = Fl/(sv) \quad [\text{Па} \cdot \text{с}] = [10 \text{ П}] = [10^3 \text{ сП}] \quad (\text{П} - \text{пуаз}).$$

На практике часто используют так называемую *кинематическую вязкость* ν , которая представляет собой

отношение динамической вязкости η тела к его плотности ρ :

$$\nu = \eta / \rho \text{ [м}^2/\text{с]} = [10^4 \text{ Ст}] \quad (\text{Ст} - \text{стокс}).$$

Значения динамической вязкости некоторых жидкостей приведены в [2, табл. 6, 53, 54, 55, 56]. При необходимости вязкость определяют экспериментально. Для этого чаще всего используют

метод Стокса, основанный на измерении скорости v свободного падения шарика радиусом r и плотностью ρ' в исследуемой жидкости, плотность которой ρ —

$$\eta = 2,18r^2 (\rho' - \rho) / v; \quad (18)$$

вискозиметрический метод (метод истечения), основанный на измерении времени τ истечения определенного объема V испытуемой жидкости через капилляр радиусом r и длиной l под действием постоянной силы F (давления P) —

$$\eta = \pi r^4 F \tau / (8lV) = KF\tau, \quad (18a)$$

где $K = \pi r^4 / (8lV)$ — постоянная вискозиметра.

Выражение (18a) позволяет упростить вискозиметрические испытания, используя возможность установления значения K с помощью стандартной жидкости. В этом случае эксперимент сводится к поочередному определению времени истечения испытуемой (τ_x) и стандартной (τ_0) жидкостей и расчету по формуле:

$$\eta_x = \eta_0 \rho_x \tau_x / (\rho_0 \tau_0), \quad (18б)$$

где η_0 и η_x — вязкости, а ρ_0 и ρ_x — плотности стандартной и испытуемой жидкостей.

Пример 1. При какой температуре будет происходить кипение толуола в аппарате, давление в котором 400 мм рт.ст.?

Решение. По *Приложению II*, диагр. 2 выясняем, что давление насыщенных паров толуола равно 400 мм рт. ст. при 88°C. Следовательно, в данном аппарате он будет кипеть при 88°C.

Пример 2. Определите давление в аппарате, если в нем иодбензол кипит при 140°C.

Решение. Кипение жидкости происходит при равенстве давления ее насыщенного пара давлению среды. В данном случае это давление в аппарате, в котором находится жидкость. По *Приложению II*, диагр. 2 находим, что давление насыщенных паров иодбензола при 140°C равно 200 мм рт. ст. Следовательно, давление в аппарате равно 200 мм рт. ст. или $2,67 \cdot 10^4$ Па.

Пример 3. Гидравлический газгольдер вместимостью 1000 м³ наполнен ацетиленом при 30 °С. Определите массу ацетилена, содержащегося в аппарате при давлении 970 мм рт. ст.

Решение. В гидравлическом газгольдере газ насыщен водяным паром. При 30 °С давление насыщенных паров воды равно 31,82 мм рт. ст. [2, табл. 21]. Следовательно, согласно закону Дальтона, ацетилен создает давление, равное $970 - 32 = 938$ мм рт. ст. $= 1,25 \cdot 10^5$ Па. Исходя из этого, воспользовавшись уравнением (4), рассчитываем искомую величину:

$$m = MPV/(RT) = 0,026 \cdot 1,25 \cdot 10^3 \cdot 1000 / (8,314 \cdot 303) = 1,29 \cdot 10^3 \text{ кг.}$$

Пример 4. Производится перегонка нефтепродукта со средним углеводородным составом C₁₀H₂₂. Определите расход энергии на перегонку 1 т продукта, допуская процесс идущим при нормальных условиях.

Решение. Вначале по *Приложению II*, диагр. 3 определяем нормальную температуру кипения этого нефтепродукта: она равна ≈ 172 °С (445 К). Затем, воспользовавшись формулой (14), рассчитываем нормальную молярную теплоту парообразования этого нефтепродукта:

$$Q_{\text{исп}} = 89,12 \cdot 445 = 3,966 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 39,66 \text{ кДж/моль.}$$

Далее, используя таблицу Менделеева, определяем молярную массу рассматриваемого нефтепродукта: $M_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} = 0,142$ кг/моль.

Полученные данные позволяют найти расход энергии на перегонку 1 т (1000 кг) рассматриваемого нефтепродукта:

$$Q = Q_{\text{исп}} m / M = 39,66 \cdot 1000 / 0,142 = \\ = 2,793 \cdot 10^8 \text{ Дж} = 279,3 \text{ МДж.}$$

Пример 5. При сталагмометрическом определении поверхностного натяжения керосина в качестве стандартной жидкости использовали тетрахлорметан. Определите поверхностное натяжение керосина, если при 20 °С число капель тетрахлорметана равно 74, а число капель керосина — 38. Плотность керосина принять равной 815,0 кг/м³.

Решение. Из [2, табл. 10, 14] находим: плотность тетрахлорметана при 20 °С равна 1594 кг/м³, а поверхностное натяжение — $25,68 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Подставив эти данные в формулу (15), получаем искомую величину:

$$\sigma_x = 25,68 \cdot 10^{-3} \cdot 815,0 \cdot 74 / (1594 \cdot 38) = \\ = 25,57 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Пример 6. При 20°C поверхностное натяжение машинного масла равно $3,26 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а пограничное натяжение между этим маслом и водой равно $2,93 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Будет ли растекаться вода на поверхности этого масла и масло — на поверхности воды?

Решение. Из [2, табл. 14] найдем поверхностное натяжение воды при 20°C : оно равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Подставляя соответствующие значения в формулу (16а), получаем:

для варианта «масло на воде» —

$$s = 72,75 \cdot 10^{-3} - (3,26 \cdot 10^{-2} + 2,93 \cdot 10^{-2}) = 10,83 \cdot 10^{-3} > 0.$$

т. е. масло растекается по поверхности воды;

для варианта «вода на масле» —

$$s = 3,26 \cdot 10^{-2} - (72,75 \cdot 10^{-3} + 2,93 \cdot 10^{-2}) = -69,45 \cdot 10^{-3} < 0,$$

т. е. вода не растекается по поверхности масла.

Пример 7. Поверхностная активность бензинового спирта равна $1,38 \cdot 10^4 G$. Каким станет поверхностное натяжение воды, если в 2 м^3 ее растворить 40 г указанного спирта?

Решение. Формула бензинового спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. Пользуясь таблицей Менделеева, рассчитываем молярную массу его: $M_{\text{C}_7\text{H}_8\text{O}} = 0,108 \text{ кг/моль}$. Исходя из этих данных, определим концентрацию спирта в воде:

$$c = m/(MV) = 0,040/(0,108 \cdot 2) = 0,741 \text{ моль/м}^3.$$

Далее, воспользовавшись формулой (17), рассчитаем изменение поверхностного натяжения воды при растворении в ней указанного количества спирта:

$$\Delta\sigma = 1,38 \cdot 10^{-2} \cdot 0,741 = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м},$$

где $1,38 \cdot 10^{-2}$ — значение поверхностной активности бензинового спирта, выраженное в единицах СИ [$1,38 \cdot 10^4 G = 1,38 \cdot 10^{-2} (\text{Н/м})/(\text{моль/м}^3)$].

Зная, что поверхностное натяжение воды при 20°C равно $72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м (см. [2, табл. 14]), рассчитываем искомую величину:

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} - 1,38 \cdot 10^{-2} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м},$$

Пример 8. Нефтепродукт плотностью 925 кг/м^3 вытекает из вискозиметра Оствальда за 54 с. Какова кинематическая вязкость этого нефтепродукта, если толуол из того же прибора вытекает при 20°C за 13 с?

Решение. Из [2, табл. 10, 54] находим: плотность толуола при 20°C равна $\rho_0 = 867,0 \text{ кг/м}^3$, дина-

мическая вязкость $\eta_0 = 5,84 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Воспользовавшись формулой (186), получаем:

$$\eta = 5,84 \cdot 10^{-4} \cdot 925 \cdot 54 / (867,0 \cdot 13) = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} = 2,59 \text{ сП.}$$

Отсюда кинематическая вязкость рассматриваемого нефтепродукта равна:

$$\nu = \eta / \rho = 2,59 \cdot 10^{-3} / 925,0 = 2,80 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} = 2,80 \text{ сСт.}$$

Задачи и упражнения

1. Замечено, что, если глубина колодца более 10 м, то извлечь из него воду насосом, расположенным наверху, невозможно. В таком случае насос необходимо опустить в колодец. Чем это объясняется?

2. Молярный объем бензола при $5,5^\circ\text{C}$ и 101325 Па равен: для газообразного — $4,7 \cdot 10^{-4}$; для жидкого — $8,87 \cdot 10^{-5}$; для твердого — $8,66 \cdot 10^{-5}$ м³/моль. Чем можно объяснить такое различие?

3. Почему окна запотевают и замерзают изнутри, а не снаружи?

4. Почему очки запотевают при входе с улицы в теплое помещение, а не наоборот — при выходе из теплого помещения на улицу?

5. Пользуясь *Приложением II*, диагр. 2, определите температуры кипения приведенных на ней веществ при разрежении в 448 мм рт. ст., если атмосферное давление равно 748 мм рт. ст.

6. Сухой воздух, состав которого [в % (об.)]: O_2 — 20,0; N_2 — 79,0 и Ar — 1,0; насыщен при 25°C водяным паром. Какова молярная концентрация кислорода в этом воздухе при данных условиях, если атмосферное давление равно 746 мм рт. ст.?

Ответ: 7,77 моль/м³.

7. Реакционная смесь для получения формальдегида готовится насыщением воздуха парами метанола при 50°C . Определите молярные концентрации кислорода и метанола в приготовленной смеси, если ее давление равно $1,20 \cdot 10^5$ Па, а состав исходного воздуха [в % (об.)]: O_2 — 21,0 и N_2 — 79,0.

Ответы: 5,21 и 19,89 моль/м³.

8. По техническим нормам, при содержании кислорода в воздухе менее 16 % (об.), ведение работ в помещении запрещается. Допустимо ли работать в емкости после ее тщательной пропарки и проветривания свежим воздухом, если температура в ней 50°C , атмосферное давление 756 мм рт. ст., а содержание кислорода в сухом воздухе 18 % (об.)?

Ответ: нельзя, так как содержание O_2 в емкости 15,6 % (об.).

9. Смесь цианистого водорода с ацетиленом в молярном отношении 1/10 насыщена парами воды при 70°C и 0,100 МПа. Определите парциальные давления ацетилена и цианистого водорода в этой смеси.

Ответы: $4,78 \cdot 10^5$ и $74,78 \cdot 10^4$ Па.

10. Используя нижеприведенные данные по температурам кипения при различных давлениях, определите температуру равного кипения при атмосферном давлении 748 мм рт. ст. указанных веществ, если:

а) разрежение равно 738 мм рт. ст.; б) избыточное давление составляет 30 мм рт. ст.; в) абсолютное давление равно $5,33 \cdot 10^4$ Па.

Вещество	Давление, мм рт. ст.							
	10	20	40	60	100	200	400	760
	температура кипения, °C							
Ацетоуксусный эфир	67,3	78,8	96,5	108,3	118,5	137,9	158,2	180,8
Ацетофенон	78,8	91,6	111,4	123,8	133,2	152,6	177,6	202,0
Бензофенон	159,9	175,2	198,5	213,4	224,4	247,2	276,8	304,0
Глицерин	167,2	182,2	198,0	208,0	220,1	240,0	263,0	290,0
Диизоамиловый эфир	57,0	68,4	86,3	98,4	109,7	130,2	150,3	173,4
Дифениловый эфир	114,0	128,0	150,0	165,0	178,8	204,8	230,7	258,5
<i>m</i> -Ксилол	28,3	41,1	55,3	64,4	76,8	95,5	116,7	139,1
Нафталин	85,8	101,7	119,3	130,2	145,5	167,7	193,2	217,9
α -Нафтиламин	153,8	168,6	191,5	206,8	220,0	245,3	272,2	300,8
<i>m</i> -Нитротолуол	96,0	109,6	130,7	144,8	156,9	180,5	206,8	231,9
<i>o</i> -Нитротолуол	93,8	106,5	126,3	139,6	151,5	174,2	197,7	222,3
<i>o</i> -Нитрофенол	90,4	102,8	122,1	135,0	146,4	168,2	191,0	214,5
Октан	19,2	31,5	45,1	53,8	65,7	83,6	104,0	125,6
<i>n</i> -Толуидин	82,3	95,0	114,4	126,9	136,0	155,2	181,0	203,4
<i>o</i> -Толуидин	80,1	92,7	112,0	124,3	133,4	152,3	177,0	200,2
Фенол	73,8	86,0	100,1	108,4	121,4	139,0	160,0	181,9
Этилакрилат	2,0	11,4	26,0	35,8	44,5	61,4	80,0	99,5
Этилацетат	-13,5	-3,0	9,1	16,6	27,0	42,0	59,3	77,2

При затруднении решайте задачу через построение графика зависимости давления насыщенного пара от температуры.

11. Гидравлический газгольдер вместимостью 2000 м³ наполнен метаном при 20 °C и 765 мм рт.ст. Определите массу метана в этом газгольдере.

Ответ: $1,31 \cdot 10^3$ кг.

12. Для отрыва кольца тензиометра от поверхности испытуемого раствора $MgCl_2$ потребовалось усилие в $1,47 \cdot 10^{-2}$ Н. Каково поверхностное натяжение этого раствора, если для отрыва этого же кольца от поверхности дистиллированной воды требуется усилие в $1,28 \cdot 10^{-2}$ Н? К какому типу веществ относится $MgCl_2$?

Ответ: $8,35 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

13. При 20 °C поверхностное натяжение водного раствора, содержащего:

- а) 0,032 моль/м³ додецилового спирта, равно $6,25 \cdot 10^{-2}$ Н/м;
 б) 1,00 моль/м³ капроновой кислоты, равно $7,12 \cdot 10^{-2}$ Н/м;
 в) 1,00 моль/м³ энантовой кислоты, равно $6,70 \cdot 10^{-2}$ Н/м;
 г) 0,50 моль/м³ калиевой соли лауриловой кислоты, равно $6,30 \cdot 10^{-2}$ Н/м;
 д) 0,35 моль/м³ натриевой соли додециловой

кислоты, равно $5,59 \cdot 10^{-2}$ Н/м; е) $0,005$ моль/м³ калиевой соли пальмитиновой кислоты, равно $6,7 \cdot 10^{-2}$ Н/м; ж) $0,96$ моль/м³ *n*-толуидина, равно $7,25 \cdot 10^{-2}$ Н/м; з) $0,10$ моль/м³ хлорида додециламмония, равно $5,70 \cdot 10^{-2}$ Н/м; и) $0,20$ моль/м³ сульфата додециламмония, равно $5,85 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

Определите поверхностную активность растворенного вещества.

Ответы: а) $3,20 \cdot 10^{-1}$; б) $1,55 \cdot 10^{-3}$; в) $5,75 \cdot 10^{-3}$; г) $1,95 \cdot 10^{-2}$; д) $4,81 \cdot 10^{-2}$; е) $1,15$; ж) $2,60 \cdot 10^{-4}$; з) $1,56 \cdot 10^{-1}$; и) $7,12 \cdot 10^{-2}$ Н·м²/моль.

14. Флотация основана на том, что частицы, измельченные до $0,1$ — $0,3$ мм в диаметре, тонут при смачивании и всплывают при несмачивании независимо от плотности материала. Пользуясь данными задачи 15 (см. ниже), укажите, какой материал будет оставаться в шламе (тонуть), а какой — отводиться с пеной (всплывать) при разделении:

а) каменного угля и слюды; б) смеси пирита, гипса и малахита; в) обогащения пирита, содержащего кальцит и галенит.

15. По нижеприведенным значениям краевого угла смачивания материалов клеем Д-9 и водой в отсутствие и в присутствии ПАВ укажите, какие материалы являются лиофобными, а какие — лиофильными. Как влияет ПАВ на адгезию между жидкостью и твердым материалом?

Материал	Краевой угол смачивания, град			
	Клей Д-9	Д-9 с ПАВ	Вода	Вода с ПАВ
Галенит	—	—	47	—
Гипс	—	—	0	—
Графит	—	—	127	55
Кальцит	—	—	20	—
Латунь, Л-62	38	—	—	—
Малахит	—	—	30	—
Пирит	—	—	135	67
Полиамид, 6с — 32с	33	—	—	—
Полиэтилен	99	29	—	—
Сера	—	—	146	78
Слюда	—	—	12	—
Тальк	—	—	139	69
Фторопласт	108	62	—	—

16. По нижеприведенным данным выясните взаимную растекаемость указанного вещества и воды. В случае нерастекания проверьте, смачивает ли одно вещество другое и, если — да, определите краевой угол смачивания (температура 20°C).

Вариант (В)	Вещество	Поверхностное натяжение, Н/м	Пограничное натяжение на границе с водой, Н/м
1	Декалин	$2,989 \cdot 10^{-2}$	$5,174 \cdot 10^{-2}$
2	Декан	$2,389 \cdot 10^{-2}$	$5,124 \cdot 10^{-2}$
3	Керосин осветительный	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$
4	Октан	$2,178 \cdot 10^{-2}$	$5,101 \cdot 10^{-2}$
5	Ртуть	$4,75 \cdot 10^{-1}$	$3,75 \cdot 10^{-1}$
6	Тетралин	$3,628 \cdot 10^{-2}$	$3,860 \cdot 10^{-2}$

Ответы для В1: декалин на воде $s = -8,9 \cdot 10^{-2}$ Н/м и $\theta = 45,3^\circ$; вода на декалине $s = -9,5 \cdot 10^{-2}$ Н/м и $\theta = 107,5^\circ$.

17. Динамическая вязкость бензола при нормальной температуре кипения равна 0,317 сП, а плотность 815 кг/м³. Какова его кинематическая вязкость в условиях кипения?

Ответ: $3,89 \cdot 10^{-4}$ м²/с = 389 сСт.

18. Динамическая вязкость воды при 25 °С равна 0,894 сП. Какова ее кинематическая вязкость?

Ответ: $8,97 \cdot 10^{-7}$ м²/с = 0,897 сСт.

19. Используя [2, табл. 6, 10, 54], определите кинематическую вязкость при 25 °С: диметилацетамида, диметилформамида, анилина, ацетонитрила, бензола, глицерина, метанола, нитробензола, пентана, тетрахлорметана, толуола, уксусной кислоты, уксусного альдегида, стирола, фенола, циклогексана, этиленгликоля, этанола, этилацетата. При определениях пользоваться экстраполяцией.

20. Динамическая вязкость воздуха при 20 °С равна 0,0180, при 25 °С — 0,0185, при 150 °С — 0,0240 и при 185 °С — 0,0253 сП. Какова кинематическая вязкость воздуха при указанных условиях, если его плотность при 20 °С равна 1,205 кг/м³? Давление считать постоянным. Обратите внимание, как влияет температура на динамическую и кинематическую вязкости воздуха.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

II. 1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

[1, стр. 44—66]

Любое рассматриваемое тело (назовем его *системой*) может вступать в энергообмен с окружающими его телами (назовем их обобщенно *средой*). Существует множество форм энергообмена. В термодинамике их классифицируют на работу W и теплоту Q .

Работой называется передача энергии, происходящая под действием силы, направленной от источника работы к ее приемнику, и сопровождающаяся изменением движения взаимодействующих тел. Например, если тело А, воздействуя на тело В постоянной силой F , перемещает тело В на расстояние l , то тело А совершает над телом В работу W , равную:

$$W = Fl. \quad (19)$$

Подобным же образом газ, объем которого, преодолевая постоянное давление P окружающих его тел (поршня, атмосферы и т. п.), увеличивается на $\Delta V = V_2 - V_1$, совершает над этими телами работу W , равную:

$$W = P(V_2 - V_1) = P\Delta V. \quad (19a)$$

Работе присваивается *положительный знак*, если она совершается системой над окружающей средой, и *отрицательный*, если она совершается окружающей средой над системой.

Теплотой называется передача энергии, происходящая под действием разности температур взаимодействующих тел. Теплота передается лишь от более нагретого тела (источника теплоты) к менее нагретому телу (приемнику теплоты).

Теплоте присваивается *положительный знак*, если она сообщается окружающей средой системе, и *отрицательный*, если она сообщается системой окружающей среде — «отнимается» от системы средой.

Если в результате передачи теплоты происходит изменение температуры системы на ΔT , то значение Q теплоты определяется по формуле:

$$Q = C\Delta T, \quad (20)$$

где C — свойство, называемое теплоемкостью и представляющее собой теплоту процесса, в результате которого температура системы изменяется на 1 К.

В зависимости от размеров системы различают:

применительно к телам неопределенных размеров — *теплоемкость системы в целом*: $C = Q/\Delta T$, Дж/К;

применительно к 1 кг материала системы — *удельную теплоемкость*: $c = Q/(m\Delta T)$, Дж/(кг·К);

применительно к 1 моль вещества системы — *молярную теплоемкость*: $C_m = Q/(n\Delta T)$, Дж/(моль·К);

применительно к 1 м³ материала системы — *объемную теплоемкость*: $c_{об} = Q/(V\Delta T)$, Дж/(м³·К);

где n , m и V — количество вещества (моль), масса (кг) и объем (м³) рассматриваемой системы.

Перечисленные виды теплоемкости взаимосвязаны соотношениями:

$$C_m = cM; \quad c_{об} = c\rho; \quad c = C_m/M = c_{об}/\rho; \\ C = nC_m = mc = Vc_{об}, \quad (20a)$$

где M и ρ — молярная масса и плотность материала системы.

В зависимости от свойств рассматриваемого процесса различают *изобарную* C_p (для изобарического процесса) и *изохорную* C_v (для изохорического процесса) теплоемкости. Для конденсированных систем (жидкости и твердые тела) существенной разницы между C_p и C_v нет. Однако для неконденсированных систем (газы) C_p меньше C_v на работу изобарического расширения системы. Так, для идеального газа $C_{p,m} = C_{v,m} + R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Теплоемкость системы в целом — свойство аддитивное, в соответствии с этим:

теплоемкость системы, состоящей из k частей, равна сумме теплоемкостей ее составляющих —

$$C = \sum_{i=1}^k C_i, \quad (21)$$

теплоемкость идеальной газовой смеси, состоящей из k компонентов, определяется по правилу смешения (11) —

$$C_m = \sum_{i=1}^k (x_i C_{m,i}) \quad [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})], \quad (21a)$$

Здесь C_i — теплоемкость составляющей i системы, $C_{m,i}$ — молярная теплоемкость; x_i — молярная (объемная) доля компонента i системы.

Теплоемкость зависит также от температуры и давления системы, при которых протекает процесс: при повышении их теплоемкость возрастает. Так, для газов имеем:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \quad (22)$$

где a , b , c и c' — постоянные, зависящие от природы вещества рассматриваемой системы; см. в [2, табл. 44], а также в *Приложении I. 6*.

При выполнении расчетов, в которых не требуется высокая точность, допускается использование средней теплоемкости \bar{C} , справедливой в определенном интервале температур. Ее значения для некоторых веществ приведены в [2, табл. 40]. При необходимости, значение средней теплоемкости \bar{C} вещества можно рассчитать по формуле, полученной преобразованием выражения (22):

$$\bar{C}_p = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2T_1 + T_1^2) + \frac{c'}{T_2T_1}. \quad (23)$$

Тогда, когда в системе протекают лишь немеханические процессы (кроме изменения объема системы), в энергообмене участвует лишь ее *внутренняя энергия* U . Согласно закону сохранения, изменение внутренней энергии ΔU складывается из сумм теплот $\sum Q$ и немеханических работ $\sum W$ (с учетом работы расширения системы) рассматриваемого процесса — *первое начало термодинамики*:

$$\Delta U = \sum Q - \sum W.$$

Система, окруженная упругой средой (атмосферным воздухом, газом или упругой жидкостью), дополнительно к ее внутренней энергии обладает потенциальным запасом энергии, равным произведению ее давления P на объем V ; давлением она противодействует выталкивающему действию (сжатию) окружающей среды. Полная энергия такой системы называется *энтальпией* H и определяется соотношением:

$$H = U + PV.$$

Первый закон термодинамики по отношению к такой системе имеет следующий вид:

$$\Delta H = \sum Q - \sum W',$$

где $\sum W'$ — все немеханические работы процесса (химическая, электрическая, адсорбции и т. п.), исключая работу расширения.

Для расчетов теплот и работ термодинамических процессов пользуются выражениями (19), (20) и (23) в сочетании с уравнениями состояния рассматриваемого тела. Наиболее простыми являются основные процессы идеального газа. Важнейшие выражения для расчетов этих процессов приведены в [1, табл. II. 1].

Большинство аппаратов в химической технологии действует изобарно-изотермически ($P, T = \text{const}$) или изохорно-изотермически ($V, T = \text{const}$). В таких условиях, при отсутствии каких-либо работ, поступающая в систему теплота численно равна теплоте, отводимой от системы. Это свойство указанных систем положено в основу так называемого *уравнения теплового баланса*, согласно которому:

$$\sum Q_{\text{прих}} = - \sum Q_{\text{расх}}, \quad (24)$$

т. е. «приход» теплоты в аппарат равен «расходу» теплоты из него.

«Приход» теплоты происходит за счет предварительного подогрева сырья, обогрева аппарата, экзотермических химических и физических превращений и т. п. «Расход» теплоты происходит за счет охлаждения аппарата, уноса теплоты продуктами реакции, эндотермических химических и физических превращений, тепловых потерь и т. п.

Пример 1. Воздух с исходными температурой 20 °С и давлением 0,10 МПа сжимается компрессором до 2,50 МПа. Определите расход энергии на сжатие (компримирование) и теплоотвод от компрессора при ведении процесса:

а) изотермически; б) адиабатически; в) политропно с показателем политропы 1,30.

Решение. В задаче требуется определить работу и теплоту рассматриваемого процесса. Для этого воспользуемся формулами, приведенными в [1, табл. II. 1].

I. При изотермическом сжатии:

$$\begin{aligned} W &= RT \ln (P_1/P_2) = 8,314 \cdot 293 \ln [0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6)] = \\ &= -7,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \\ Q &= W = -7,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

II. При адиабатическом сжатии:

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

Здесь, допуская, что воздух — двухатомный идеальный газ, принимаем $\gamma = 1,40$, а температуру T_2 воздуха в конце сжатия определяем по уравнению адиабаты (см. [1, табл. II. 1]):

$$T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma} = 293 [0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6)]^{(1-1,40)/1,40} = 735 \text{ К}.$$

Используя полученные значения γ и T_2 , по вышеприведенной формуле получим:

$$W = \frac{8,314}{1,40 - 1} (293 - 735) = -9,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}; \quad Q = 0.$$

III. При политропном сжатии с показателем политропы 1,30:

$$W = \frac{1}{k - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2) = \frac{R}{k - 1} (T_1 - T_2).$$

Значение температуры T_2 воздуха в конце сжатия определяем по уравнению политропы (см. [1, табл. II. 1]):

$$T_2 = T_1 (P_1/P_2)^{(1-k)/k} = 293 [0,1 \cdot 10^6 / (2,5 \cdot 10^6)]^{(1-1,3)/1,3} = 616 \text{ К}.$$

Подставив соответствующие значения в формулу, получаем:

$$W = \frac{8,314}{1,30 - 1} (293 - 616) = -8,95 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для расчета теплоты политропного процесса возьмем из [1, табл. II. 1] формулу:

$$Q = [(k - \gamma)/(k - 1)] C_{v,m} (T_2 - T_1).$$

Произведя в ней замену: $C_{v,m} = R/(\gamma - 1)$, получим:

$$Q = (k - \gamma) R (T_2 - T_1) / [(k - 1) (\gamma - 1)].$$

Подставив в полученное выражение соответствующие значения, имеем:

$$\begin{aligned} Q &= (1,30 - 1,40) \cdot 8,314 (616 - 293) / [(1,30 - 1) (1,40 - 1)] = \\ &= -2,24 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Пример 2. Обжиг известняка проводится при 1100 °С. Определите расход теплоты на обогрев сырья до температуры процесса, если оно состоит в основном из CaCO_3 и поступает в печь обжига при 20 °С.

Решение. Воспользуемся формулой (20). Теплоемкость известняка примем равной теплоемкости CaCO_3 . Значение средней молярной теплоемкости CaCO_3 рассчитаем по формуле (23), воспользовавшись значениями коэффициентов a , b и c' , приведенными в [2, табл. 44]: $a = 104,52$; $b = 21,92 \cdot 10^{-3}$; $c' = -25,94 \cdot 10^5$. Подставив соответствующие значения в формулу, получим:

$$\begin{aligned}\bar{C}_m &= 104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3} (293 + 1373)/2 - 25,92 \cdot 10^5 / (293 \cdot 1373) = \\ &= 104,52 + 18,26 - 6,45 = 116,33 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).\end{aligned}$$

Воспользовавшись соответствующей формулой (20а), вычисляем удельную теплоемкость известняка:

$$\bar{c} = \bar{C}_m/M = 116,33/0,100 = 1163,3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}),$$

где $M = 0,100 \text{ кг}/\text{моль}$ — молярная масса CaCO_3 .

Подставив соответствующие значения в формулу (20), получим:

$$Q = 1000 \cdot 1163,3 (1373 - 293) = 1,259 \cdot 10^9 \text{ Дж} = 1,255 \text{ ГДж}.$$

Пример 3. Температура газов пиролиза на выходе из зоны реакции (плазмотрона) равна 1600 °С. Определите необходимый расход воды на закалку (быстрое охлаждение) этих газов в расчете на 1 кг их, если их теплоемкость равна 4,15 кДж/(кг·К), температура на выходе из зоны закалки 150 °С, а температура воды на входе в аппарат 20 °С и на выходе 100 °С. Теплоемкость воды принять равной 4,18 кДж/(кг·К).

Решение. Здесь следует воспользоваться уравнением теплового баланса (24):

приход теплоты с реакционными газами равен —

$$Q_{\text{прих}} = 4,15(1600 - 150) = 6,02 \cdot 10^3 \text{ кДж}/\text{кг};$$

расход теплоты с закалочной водой составляет —

$$Q_{\text{расх}} = m \cdot 4,18(100 - 20) = m \cdot 334 \text{ кДж},$$

где m — расход воды на закалку, кг.

Отсюда, согласно уравнению (24), имеем:

$$m = 6,02 \cdot 10^3 / 334 = 18,0 \text{ кг}.$$

Пример 4. Нитрозные газы производства азотной кислоты поступают в котел-утилизатор при 900°C , где за счет их остывания до 300°C образуется водяной пар. Определите теплоту, поставляемую 1 (н) м^3 нитрозных газов на производство пара, если их состав следующий [в % (об.)]: N_2 — 76,0; O_2 — 14,0 и NO — 10,0.

Решение. Искомая величина рассчитывается по формуле (20), однако для этого необходимо предварительно вычислить теплоемкость нитрозных газов. Для этого воспользуемся формулой (21), определив предварительно средние теплоемкости компонентов рассматриваемой газовой смеси по формуле (23):

$$\begin{aligned} \text{для азота} - \bar{C}_m &= 27,88 + 4,27 \cdot 10^{-3}(573 + 1173)/2 = \\ &= 31,61 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}); \\ \text{для кислорода} - \bar{C}_m &= 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}(573 + 1173)/2 = \\ &= 3,77 \cdot 10^5(573 \cdot 1173) = 33,86 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}); \\ \text{для оксида азота(II)} - \bar{C}_m &= 29,58 + 3,85 \cdot 10^{-3}(573 + \\ &+ 1173)/2 - 0,59 \cdot 10^5/(573 \cdot 1173) = 32,85 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

Из условия задачи молярные доли компонентов газовой смеси равны: $x_{\text{N}_2} = 0,760$; $x_{\text{O}_2} = 0,140$ и $x_{\text{NO}} = 0,100$. Подставив соответствующие значения в формулу (21), находим среднюю молярную теплоемкость нитрозных газов:

$$\bar{C}_m = 0,76 \cdot 31,61 + 0,14 \cdot 33,86 + 0,10 \cdot 32,85 = 32,05 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Допуская, что нормальный молярный объем нитрозных газов равен $0,0224 \text{ м}^3$, вычислим их нормальную объемную теплоемкость $c_{об}^0$ [теплоемкость 1 (н) м^3 газа]:

$$c_{об}^0 = C_m/0,0224 = 32,05/0,0224 = 1431 \text{ Дж/}[(\text{н}) \text{ м}^3 \cdot \text{K}].$$

Воспользовавшись полученным, окончательно имеем:

$$Q = 1431(1173 - 573) = 8,585 \cdot 10^5 \text{ Дж/}(\text{н}) \text{ м}^3 = 858,5 \text{ кДж/}(\text{н}) \text{ м}^3$$

Пример 5. В теплообменнике, питаемом водой, при нормальном давлении конденсируются пары этанола. Определите расход воды, если производительность аппарата 350 кг/ч этанола, температура воды на входе в аппарат 15°C , на выходе из него 35°C , а температура выходящего из аппарата этанола 53°C . Теплоемкость воды принять равной $4,184 \text{ кДж/}(\text{кг} \cdot \text{K})$. Нормальная температура кипения этанола $T_{\text{кип}} = 78^{\circ}\text{C}$. Нормальная теплота испарения этанола $Q_{\text{исп}} = 42,18 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Воспользуемся уравнением теплового баланса. Приход теплоты в аппарат происходит:

за счет конденсации паров этанола —

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд}} &= Q_{\text{исп}} m_{\text{эт}} / M = 42,18 \cdot 350 / 0,046 = \\ &= 3,209 \cdot 10^5 \text{ кДж/ч} = 320,9 \text{ МДж/ч;} \end{aligned}$$

за счет остывания сконденсировавшегося этанола от $T_{\text{кип}}$ до 53°C —

$$\begin{aligned} Q_{\text{ост}} &= C_m (T_{\text{кип}} - 53) m_{\text{эт}} / M_{\text{эт}} = 111,96 \cdot (78 - 53) \cdot 350 / 0,046 = \\ &= 2,130 \cdot 10^7 \text{ Дж/ч} = 2,130 \cdot 10^4 \text{ кДж/ч} = 21,30 \text{ МДж/ч;} \end{aligned}$$

где $C_m = 111,96$ — молярная теплоемкость этанола, Дж/(моль·К) [2, табл. 44]; $M_{\text{эт}}$ — молярная масса этанола, кг/моль.

Расход теплоты из аппарата происходит за счет нагревания воды:

$$\begin{aligned} Q_{\text{нагр}} &= m_{\text{в}} c_{\text{в}} (T_2 - T_1) = m_{\text{в}} \cdot 4,184 \cdot (35 - 15) = \\ &= m_{\text{в}} \cdot 83,68 \text{ кДж/ч,} \end{aligned}$$

где $m_{\text{в}}$ — расход воды в аппарат, кг/ч.

Согласно уравнению (24), имеем:

$$\begin{aligned} Q_{\text{конд}} + Q_{\text{ост}} &= Q_{\text{нагр}}; 3,209 \cdot 10^5 + 2,130 \cdot 10^4 = \\ &= 3,422 \cdot 10^5 = m_{\text{в}} \cdot 83,68 \text{ кДж/ч.} \end{aligned}$$

Отсюда следует:

$$m_{\text{в}} = 3,422 \cdot 10^5 / 83,68 = 4089 \text{ кг/ч.}$$

Задачи и упражнения

1. Две одинаковые стальные пружины: одна — свободная, а другая — сжатая действием работы W , при одинаковых P и T растворяют в кислоте. Одинаковы ли теплоты этих процессов и почему?

2. 2000 м³ азота, взятых при 80°C и 0,10 МПа, изотермически сжимают до 0,50 МПа. Определите расход энергии на работу компрессора и расход воды на его охлаждение, если вода поступает в рубашку при 15°C и выходит из нее при 70°C .

Ответы: 782,4 МДж; 3,4 м³.

3. Этилен в производстве этиленоксида перед поступлением в реактор компримируется до 2,00 МПа. Какова потребляемая мощность компрессора производительностью 2000 кг/ч этилена, если исходное давление газа 0,150 МПа, исходная температура 20°C и компримирование протекает политропно с показателем политропы 1,34? Потерями энергии пренебречь.

Ответ: 473 МДж/ч = 132 кВт.

4. Определите расход теплоты на разогревание магнетитовой руды от 20 °С до 1200 °С, допуская, что ее основной состав Fe_3O_4 .

Ответ: 833 кДж/кг.

5. Печь пылевидного обжига производительностью 3000 кг колчедана в 1 ч работает при 1000 °С. Определите часовой расход теплоты на разогрев сырья до температуры обжига, если его основной состав соответствует FeS_2 , а начальная температура 25 °С.

Ответ: 1,85 МДж/ч.

6. Температура газов окислительного пиролиза метана на выходе из зоны реакции 1450 °С. Определите расход воды на закалку этих газов в расчете на 1 (н)м³, если их температура при этом снижается до 80 °С, а температура воды повышается от 15 до 90 °С. Теплоемкость газов пиролиза принять равной 33,90 Дж/(моль·К).

Ответ: 6,61 кг.

7. Определите расход воды для охлаждения 1930 кг/ч бутанола от 90 до 50 °С, если температура воды в теплообменнике при этом повышается от 18 до 50 °С.

Ответ: 1428 кг/ч.

8. В целях утилизации энергии теплоту отходящих газов собирают в регенераторах-камерах, наполненных теплоаккумулирующим материалом (теплоноситель). Сколько энергии может аккумулировать 1 м³ камеры такого регенератора при повышении температуры ее теплоносителя от 150 до 1500 °С, если теплоносителем служит:

а) огнеупорный кирпич [$c = 1,26$ кДж/(кг·К); $\rho = 2560$ кг/м³]; б) магнетит [$c = 0,88$ кДж/(кг·К); $\rho = 5000$ кг/м³]; в) корунд [$c = 0,36$ кДж/(кг·К); $\rho = 4000$ кг/м³]; г) кварц [$c = 1,07$ кДж/(кг·К); $\rho = 2650$ кг/м³]?
Ответы: а) 4,35; б) 5,94; в) 1,94; г) 3,83 МДж/м³.

9*. Состав коксового газа [в % (об.)]: $\text{H}_2 - 57,0$; $\text{CH}_4 - 28,0$; $\text{CO} - 6,0$; $\text{N}_2 - 7,0$ и $\text{CO}_2 - 2,0$. Сколько теплоты «приносит» 1 (н)м³ этого газа в котел-утилизатор, если в нем этот газ остывает от 700 до 200 °С? Потерями пренебречь.

Ответ: 827 кДж/(н)м³.

10. Циркулирующая газовая смесь поступает в колонну синтеза аммиака при 38 °С, где подогревается в результате теплообмена с прореагировавшими газами, отходящими из реактора. До какой температуры нагреется эта смесь, если объемный расход ее 53500 (н)м³/ч, теплоемкость 3,715 кДж/(кг·К) и плотность 0,206 кг/(н)м³, а объемный расход отходящих газов равен 47800 (н)м³/ч, теплоемкость 3,638 кДж/(кг·К), плотность 0,190 кг/(н)м³ и температура в теплообменнике понижается от 490 до 164 °С?

Ответ: 301 °С.

11. Температура реактора синтеза винилхлорида поддерживается равной 200 °С за счет теплоотвода охлаждающим маслом. Определите расход масла на 1 кг продукта, если при образовании 1 кг винилхлорида выделяется 112,4 кДж теплоты, температура масла при прохождении через рубашку реактора повышается от 20 до 180 °С, а его теплоемкость равна 2,60 кДж/(кг·К).

Ответ: 0,27 кг/кг.

12*. В производстве этиленоксида, при использовании воздуха вместо чистого кислорода, состав циркулирующей реакционной смеси на входе в реактор следующий:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание, % (об.)							
C ₂ H ₄	20,0	25,0	30,0	23,0	28,0	26,0	24,0	27,5
O ₂	7,0	7,5	8,0	7,0	8,0	7,5	7,6	8,5
CO ₂	5,0	4,5	4,0	4,0	5,0	4,0	4,3	4,8
N ₂	68,0	63,0	58,0	66,0	59,0	62,5	64,1	59,2

Рассчитайте расход теплоты на предварительный подогрев реакционной смеси от 40 до 280 °С, если расход смеси в реактор равен 2400 кг/ч.

Ответ для В1: 706,2 МДж/ч = 196,2 кВт.

13*. Определите расход воды на закалку 1 кг газов электрокрекинга метана, если их температура при закалке понижается от 1600 до 150 °С, а температура закалочной воды повышается от 20 до 90 °С. Состав крекинг-газов следующий:

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Компонент	Содержание % (об.)							
C ₂ H ₆	13,3	13,0	13,2	12,8	12,4	13,6	14,0	13,8
C ₂ H ₄	0,9	1,0	1,1	0,8	0,8	1,2	1,4	1,3
CH ₄	27,5	32,0	30,0	30,9	27,3	29,5	30,8	31,0
H ₂	48,4	52,0	50,8	49,0	54,5	51,8	46,8	47,9
C ₂ H ₂	9,9	2,0	4,9	6,3	5,0	3,9	7,0	6,0

Ответ: для В1: 20,3 кг

14. Воздух поступает в компрессор при 27 °С и 0,10 МПа, где компримируется до 10,0 МПа. Допуская, что воздух — идеальный газ, а компрессор действует изотермически, определите мощность последнего, если его производительность 1200 кг/ч воздуха. Потери пренебречь.

Ответ: 132 кВт.

15. Степень сжатия двигателя Дизеля равна 18 ($\alpha = V_1/V_2 = 18$). Рассчитайте температуру и давление в цилиндре такого двигателя в конце сжатия, если начальная температура воздуха в цилиндре 100 °С и давление 0,10 МПа. Процесс считать идеальным адиабатическим.

Ответы: 912 °С и 5,72 МПа.

16. При производстве полиэтилена высокого давления этилен компримируется от 0,60 до 150 МПа. Определите удельный расход энергии на сжатие этилена, если газ поступает в компрессор при 20 °С. Процесс считать политропным с показателем политропы 1,33.

Ответ: 774 кДж/кг.

17. При сгорании $1,52 \cdot 10^{-3}$ кг горючего вещества температура калориметра повысилась на 1,485 °С. Рассчитайте удельную теплоту сгорания исследуемого вещества, если постоянная калориметра равна 10,46 кДж/К.

Ответ: $1,02 \cdot 10^4$ кДж/кг.

II. 2. ТЕРМОХИМИЯ

[1, стр. 68—81]

Тепловым эффектом реакции называется теплота, сопровождающая один пробег* реакции, протекающей термодинамически необратимо при равенстве температур начала и конца процесса ($T_1 = T_2$).

Из определения следует, что изохорный тепловой эффект реакции Q_v (при $V, T = \text{const}$) равен изменению внутренней энергии ΔU реагирующей системы, а изобарный тепловой эффект Q_p (при $P, T = \text{const}$) равен изменению энтальпии ΔH системы:

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H.$$

Взаимосвязь Q_v и Q_p для систем, содержащих в своем составе компоненты, находящиеся в состоянии идеального газа, описывается уравнением:

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT, \quad (25)$$

где Δn — изменение числа моль газообразных компонентов системы за один пробег рассматриваемой реакции.

Стандартной теплотой образования (ΔH_f или $\Delta H_{\text{обр}}$) называется тепловой эффект реакции образования 1 моль рассматриваемого вещества из простых вещества при стандартных условиях ($298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$, 101325 Па): $Q_{p, \text{обр } 298}^\circ = \Delta H_{\text{обр } 298}^\circ$, так как $P = \text{const}$.

Стандартной теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции взаимодействия 1 моль рассматриваемого вещества с газообразным кислородом при стандартных условиях ($298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$, 101325 Па), идущего с образованием высших оксидов (газообразного азота — в случае азотсодержащих веществ): $Q_{p, \text{сг } 298}^\circ = \Delta H_{\text{сг } 298}^\circ$, так как $P = \text{const}$.

Стандартные теплоты образования и сгорания приводятся в специальных справочниках. Кроме того, стандартные теплоты сгорания органических веществ в газообразном состоянии можно рассчитать по при-

* Число пробегов (мера) Δ реакции — это отношение изменения количества Δn_i реагирующего вещества i к его стехиометрическому коэффициенту ν_i уравнения реакции. Например, для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ $\Delta n_A/a = \Delta n_B/b = \Delta n_C/c = -\Delta n_D/d$. Количества веществ, взаимодействующих за один пробег реакции ($\Delta = 1$), соответствуют стехиометрическим коэффициентам ν_i этих веществ уравнения реакции, выраженным минимальными для данного уравнения целыми числами.

ближенной формуле Коновалова:

$$\Delta H_{\text{сг } 298}^{\circ} = - (408,4n + 44,4m + \sum X) \text{ [кДж/моль]}, \quad (26)$$

где n — количество кислорода (моль), необходимое для полного сгорания 1 моль рассматриваемого вещества; m — количество образующейся жидкой воды (моль); $\sum X$ — сумма термических характеристик межатомных связей молекулы рассматриваемого вещества (см. [2, табл. 51; Приложение 1.5]).

Из определения теплового эффекта реакции вытекает основной закон термохимии — закон Гесса:

тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции. Из закона Гесса следует:

I. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H_p = \sum_{i=1}^k (v_i \Delta H_{\text{обр } i})_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^k (v_i \Delta H_{\text{обр } i})_{\text{исх}}, \quad (27)$$

где v_i и $\Delta H_{\text{обр } i}$ — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции и теплота образования компонента i системы.

II. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H_p = \sum_{i=1}^k (v_i \Delta H_{\text{сг } i})_{\text{исх}} - \sum_{i=1}^k (v_i \Delta H_{\text{сг } i})_{\text{прод}}, \quad (28)$$

где v_i и $\Delta H_{\text{сг } i}$ — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции и теплота сгорания компонента i системы.

При изучении химических процессов термодинамической системой принято считать совокупность реагирующих веществ, а растворитель, теплоноситель, индифферентные примеси, катализатор, корпус реактора и т. п. — относить к окружающей среде. Если тепловой эффект реакции *положительный* (теплота поглощается реагирующими веществами), то наблюдается понижение температуры окружающей среды (растворителя, реактора и т. п.) и процесс называется *эндотермическим*. Если тепловой эффект реакции *отрицательный* (теплота выделяется реагирующими веществами), то наблюдается повышение температуры окружающей среды и процесс называется *экзотермическим*.

Растворение веществ и разбавление растворов, так же как и химические процессы, сопровождаются тепловыми явлениями:

тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль вещества в бесконечном количестве (объеме) чистого растворителя, называется *интегральной теплотой растворения*;

тепловой эффект, сопровождающий растворение 1 моль вещества в бесконечно большом объеме раствора заданной концентрации, называется *дифференциальной теплотой растворения*.

В справочниках чаще всего приводится интегральная теплота растворения с указанием числа моль растворителя, приходящихся на 1 моль растворенного вещества (см. [2, табл. 31—35; 3, т. 2, стр. 612—636]).

Тепловой эффект реакции и теплота растворения зависят от природы веществ, участвующих в процессе, и условий протекания процесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры процесса описывается *законом Кирхгофа*, который упрощенно можно выразить следующим уравнением:

$$\Delta H_{p,T} = \Delta H_p^\circ + \Delta \bar{C}_p \cdot (T - 298). \quad (29)$$

Здесь $\Delta H_{p,T}$ — тепловой эффект реакции при температуре T ; ΔH_p° — стандартный тепловой эффект рассматриваемой реакции [определяется по стандартным теплотам образования или стандартным теплотам сгорания реагирующих веществ, см. формулы (27) и (28)]; $\Delta \bar{C}_p$ — изменение теплоемкости системы, происходящее в результате рассматриваемой реакции.

Значение $\Delta \bar{C}_p$ может быть определено как разность суммарной теплоемкости продуктов реакции и суммарной теплоемкости исходных веществ, средних в температурном интервале от 298 до T К:

$$\Delta \bar{C}_p = \sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{C}_{p,i})_{\text{прод}} - \sum_{i=1}^k (\nu_i \bar{C}_{p,i})_{\text{исх}}, \quad (30)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент компонента i системы в уравнении реакции, описывающем рассматриваемый процесс; $\bar{C}_{p,i}$ — средняя молярная изобарная теплоемкость указанного компонента i .

Значения средних молярных изобарных теплоемкостей для многих веществ в интервале температур от

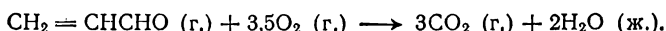
298 до T К приводятся в специальных справочниках. Например, средние молярные изобарные теплоемкости в температурных интервалах от 298 до 1000 К наиболее часто используемых соединений приведены в [2, табл. 40]. В случае необходимости средние теплоемкости можно рассчитать по формуле (23), с учетом которой выражение (29) принимает вид:

$$\Delta H_{p, T} = \Delta H_p^\circ + \Delta a (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} (T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right), \quad (29a)$$

где Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ — значения изменений коэффициентов уравнения (22), обусловленных протеканием реакции.

Пример 1. Пользуясь формулой Коновалова, рассчитайте удельную теплоту сгорания газообразного акролеина.

Решение. Запишем уравнение реакции полного окисления (сгорания) 1 моль акролеина в кислороде:



Из записи следует, что для сгорания 1 моль акролеина требуется $n = 3,5$ моль кислорода и при этом образуется $m = 2$ моль воды. Термическая характеристика межатомных связей молекулы акролеина определяется, исходя из того, что в ней имеются одна двойная связь ($X = 87,9$ кДж/моль) и одна альдегидная группа ($X = 75,3$ кДж/моль). Суммируя термические характеристики X указанных связей в молекуле, получаем:

$$\sum X = 87,9 + 75,3 = 163,2 \text{ кДж/моль}.$$

Подставив соответствующие значения в формулу (26), находим:

$$\Delta H_{\text{сг } 298}^\circ = - (408,4 \cdot 3,5 + 44,4 \cdot 2 + 163,2) = -1681,4 \text{ кДж/моль}.$$

Далее, разделив полученный результат на молярную массу акролеина $M_{\text{C}_3\text{H}_4\text{O}} = 0,056$ кг/моль, получим ответ на вопрос задачи:

$$Q = \Delta H_{\text{сг } 298}^\circ / M = -1681,4 / 0,056 = -30,0 \text{ МДж/кг}.$$

Пример 2. Как изменится теплота сгорания акролеина при смене изобарического режима процесса на изохорический?

Решение. Из уравнения (25) следует:

$$Q_v - Q_p = -\Delta nRT.$$

Значение Δl найдем из уравнения реакции горения 1 моль акролеина: $\Delta l = 3 - (1 + 3,5) = -1,5$.

Для процесса при 298 К:

$$Q_v - Q_p = -(-1,5) 8,314 \cdot 298 = 3,72 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Пример 3. Определите тепловой режим реактора синтеза акрилонитрила, если процесс в нем описывается уравнением



а производительность реактора равна 800 кг/ч акрилонитрила. Рассчитайте расход воды на охлаждение этого реактора, если она подается в аппарат при 18 °С и отводится от него при 82 °С. Теплоемкость воды принять равной 4180 Дж/(кг·К).

Решение. Температура процесса (86 °С) в данном случае достаточно близка к стандартной (25 °С), поэтому тепловой эффект рассматриваемой реакции можно принять равным стандартному тепловому эффекту и рассчитывать по стандартным теплотам образования реагирующих веществ:

$$Q_p = \Delta H_p^\circ = \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_3\text{H}_3\text{N} - (\Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_2\text{H}_2 + \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{HCN}).$$

Из [2, табл. 44] находим стандартные теплоты образования:

$$\text{акрилонитрила} - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_3\text{H}_3\text{N} = 184,93 \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{ацетилена} - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_2\text{H}_2 = 226,75 \text{ кДж/моль;}$$

$$\text{циановодорода} - \Delta H_{\text{обр}}^\circ \text{C}_2\text{H}_2 = 132,00 \text{ кДж/моль.}$$

Подставив соответствующие значения в вышеприведенное уравнение, получаем:

$$Q_p = \Delta H_p^\circ = 184,93 - (226,75 + 132,00) = -173,82 \text{ кДж/проб.}$$

За 1 пробег реакции образуется 1 моль (0,053 кг) продукта; следовательно, теплота $Q_{\text{уд}}$ в расчете на 1 кг продукта будет равна:

$$Q_{\text{уд}} = \Delta H_p^\circ / M_{\text{C}_3\text{H}_3\text{N}} = -173,92 / 0,053 = -3279,62 \text{ кДж/кг.}$$

Отсюда: для обеспечения нормальной работы рассматриваемого реактора от него необходимо отводить (знак «—» в результатах) теплоту $Q_{\text{расх}}$, равную:

$$Q_{\text{расх}} = -Q_{\text{прих}} = -(-3279,62) 800 = 2,62 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

Необходимый для этого расход m_a охлаждающей воды в реактор, составляет:

$$m_a = Q_{\text{расх}} / (c\Delta T) = 2,62 \cdot 10^6 / (4,18 \cdot 64) = 9,80 \cdot 10^3 \text{ кг/ч.}$$

Здесь c — удельная теплоемкость воды; ΔT — повышение ее температуры при прохождении через аппарат: $\Delta T = 82 - 18 = 64 \text{ K}$.

Расход воды на охлаждение составляет $9,80 \cdot 10^3 \text{ кг/ч}$.

Пример 4. Изопропиловый спирт получают прямой гидратацией пропилена по реакции:



в присутствии поливольфрамовой кислоты. Определите расход энергии на ведение процесса, если производительность установки 1400 кг/ч изопропилового спирта.

Решение. Температура реакции (240°C) в данном случае значительно отличается от стандартной (25°C). Поэтому расчет теплового эффекта реакции в данном случае следует вести по уравнению Кирхгофа. Для решения задачи воспользуемся более простой формой уравнения Кирхгофа — формулой (29), так как для рассматриваемого режима процесса имеются готовые значения средних теплоемкостей компонентов (см. [2, табл. 40]). Из справочника находим: для температурного интервала от 298 до 500 K (интервал температур, наиболее близкий к условиям, описанным в задаче — от 290 до 513 K) средние изобарные молярные теплоемкости компонентов системы равны:

изопропиловый спирт — $\bar{C}_p = 110,78 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$;
пропилен — $\bar{C}_p = 79,86 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$;
вода — $\bar{C}_p = 34,49 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$.

Отсюда изменение теплоемкости системы в результате 1 пробега реакции равно:

$$\Delta \bar{C}_p = 110,78 - (79,86 + 34,49) = -3,57 \text{ Дж/(проб} \cdot \text{K)}.$$

Стандартный тепловой эффект реакции определяем по стандартным теплотам образования компонентов [см. выражение (27)]. Из [2, табл. 44] находим:

для изопропилового спирта —

$$\Delta H_{\text{обр}}^\circ_{298} = -272,59 \text{ кДж/моль};$$

для пропилена — $\Delta H_{\text{обр}}^\circ_{298} = 20,41 \text{ кДж/моль};$

для воды — $\Delta H_{\text{обр}}^\circ_{298} = -241,81 \text{ кДж/моль}.$

Подставив данные в выражение (27), получаем:

$$\Delta H_p^\circ = -272,59 - [20,41 + (-241,81)] = -51,19 \text{ кДж/проб.}$$

Воспользовавшись выражением (28), окончательно имеем:

$$\Delta H_{p,T} = -51,19 \cdot 10^3 + (-3,57) \cdot (513 - 298) = -51,96 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб.}$$

Так как, согласно стехиометрическому уравнению, за 1 пробег реакции образуется 1 моль (0,060 кг) изо-пропилового спирта, то теплота образования 1 кг продукта равна:

$$Q_{уд} = \Delta H_{p,T}/M = -51,96 \cdot 10^3/0,060 = -8,66 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг.}$$

Следовательно, при заданной (1400 кг/ч) производительности реактора, теплоотвод от него (знак «—» в результате) будет составлять:

$$Q = 8,66 \cdot 10^5 \cdot 1400 = 1,212 \cdot 10^9 \text{ Дж/ч} = 3,37 \cdot 10^5 \text{ Вт} = 337 \text{ кВт}$$

Пример 5. При получении синтез-газа из гексана основная реакция идет по уравнению:



Пренебрегая побочными явлениями, определите тепловой режим процесса, если он протекает при 1350 °С в реакторе производительностью 2,50 т/ч синтез-газа состава $\text{CO}/\text{H}_2 = 6/7$ (по объему).

Решение. Вначале по закону Кирхгофа рассчитываем тепловой эффект реакции. Так как средние теплоемкости компонентов системы в заданном (до 1623 К) интервале температур в [2] не приводятся, то задачу решаем, пользуясь выражением (29а). Для этого из [2, табл. 44] * выпишем стандартные теплоты образования и коэффициенты a , b , c и d' уравнения (22) температурной зависимости теплоемкости компонентов рассматриваемой системы:

* Термодинамические свойства веществ, не указанных в [2], приведены в *Приложении 1.5*.

Компонент <i>i</i>	ν_i	$\Delta H_{\text{обр } i, 298}^{\circ}$ кДж/моль	a_i	$b_i \cdot 10^3$	$c_i \cdot 10^6$	$c'_i \cdot 10^{-5}$
C_6H_{14} (г)	1	-167,19	8,66	505,85	-184,43	—
O_2 (г.)	3	0,00	31,46	3,39	—	3,77
CO (г.)	6	-110,53	29,41	4,10	—	-0,46
H_2 (г.)	7	0,00	27,28	3,26	—	0,50
Δ	9	-495,99	258,38	-468,60	184,43	-10,57

Затем рассчитаем стандартный тепловой эффект ΔH_p° реакции и изменения коэффициентов уравнения (22) (Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$) за 1 пробег реакции (занесены в последнюю строку таблицы). Подставив результаты вычислений в выражение (29а), получаем:

$$\begin{aligned} \Delta H_{p, T} &= -495,99 \cdot 10^3 + 258,38 (1623 - 298) + \\ &+ (1/2) (-464,60 \cdot 10^{-3}) (1623^2 - 298^2) + (1/3) 184,43 \cdot 10^{-6} \times \\ &\times (1623^3 - 298^3) + (-10,53 \cdot 10^5) (1/298 - 1/1623) = \\ &= -4,9170 \cdot 10^5 \text{ Дж/проб} = -491,70 \text{ кДж/проб}. \end{aligned}$$

В результате 1 пробега реакции образуется 6 моль СО и 7 моль H_2 , что составляет: $m = 6 \cdot 0,028 + 7 \cdot 0,002 = 0,182$ кг синтез-газа указанного в условиях задачи состава. При образовании 1 кг такого газа в реакторе «образуется» теплота $Q_{\text{уд}}$, равная:

$$Q_{\text{уд}} = 491,70 / 0,182 = 2,702 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг}.$$

Следовательно, для нормальной работы рассматриваемой установки необходимо предусмотреть теплоотвод от реактора, равный:

$$Q = 2,702 \cdot 10^3 \cdot 2,50 \cdot 10^3 = 6,755 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч} = 1876 \text{ кВт}.$$

Весь расчет $\Delta H_{p, T}$, включая и вычисления ΔH_p° , Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$, целесообразнее выполнять на ПМК по следующей программе.

Программа. Тепловой эффект реакции.

1	4	П0	П1	Сх	КП1	FL0	04	С/П	П1
1	П6	ИП6	ВП	1	П2	С/П	П7	5	П0
8	П4	П5	ИП4	7	—	ИП2	+	С/П	ИП7
×	КИП4	+	КП5	FL0	23	КИП6	FL1	12	2
$F10^x$	С/П	↑	↑	ИП3	—	ИПА	×	ИП9	+
XY	Fx^2	ИП3	Fx^2	—	ИПВ	×	2	÷	+
XY	$F1/x$	ИП3	$F1/x$	—	ИПД	×	—	XY	3
XY	Fx^Y	XY	ИП3	Fx^Y	XY	F,	—	ИПС	×
3	÷	+	П7	С/П					

Инструкция

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	—	$\boxed{В/О}$ и $\boxed{С/П}$	—	"0"
2	298	Набр. "298", $\boxed{П}$ и $\boxed{З}$	"298"	"298"
3	N	Набр. " N " и $\boxed{С/П}$	" N "	"10"
4	v_1	Набр. " v_1 " и $\boxed{С/П}$	v_1	"11"
5	$\Delta H_{обр\ 298,1}^{\circ}$	Набр. " $\Delta H_{обр\ 298,1}^{\circ}$ " и $\boxed{С/П}$	" $\Delta H_{обр\ 298,1}^{\circ}$ "	"12"
6	a_1	Набр. " a_1 " и $\boxed{С/П}$	" a_1 "	"13"
7	b_1	Набр. " b_1 " и $\boxed{С/П}$	" b_1 "	"14"
8	c_1	Набр. " c_1 " и $\boxed{С/П}$	" c_1 "	"15"
9	c'_1	Набр. " c'_1 " и $\boxed{С/П}$	" c'_1 "	"20"

Повторить пп. 4, 5, 6, 7, 8 и 9 с v_i , $\Delta H_{обр\ i\ 298}^{\circ}$, a_i , b_i , c_i и c'_i до v_N , $\Delta H_{обр\ N\ 298}^{\circ}$, a_N , b_N , c_N и c'_N в последовательности, соответствующей сигналам, выходящим на цифровое индикаторное поле (дисплей) машины ($2k$, $3k$, ..., Nk , где k — цифры от 0 до 5).

После действия № 9_N (ввод " c'_N " — производится при появлении сигнала «N5» на дисплее) на дисплее машины появляется сигнал «100» — команда — «ввести значение температуры процесса», после выполнения которой машина заканчивает расчет и выдает на дисплей окончательный результат — значение $\Delta H_{p, T}$, выраженный в Дж/проб.

Примечания.

1. N — общее число взаимодействующих компонентов рассматриваемой системы; i — порядковый номер компонента (устанавливается произвольно);

2. Значения v_i продуктов реакции вводятся в машину со знаком «+», а для исходных веществ — со знаком «—»;

3. Значения $\Delta H_{обр\ i\ 298}^{\circ}$ вводятся в машину выраженными в Дж/моль;

4. В конце расчета машина содержит значения ΔH_p° , Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ в регистрах памяти Р9, РА, РВ, РС и РД.

Задачи и упражнения

1. Укажите, какие из нижеперечисленных процессов являются экзотермическими, а какие — эндотермическими:

а) таяние льда; б) испарение ацетона; в) изотермическое расширение газа; г) горение бытового газа; д) изобарическое расширение газа; е) кипение воды.

2. По стандартным теплотам сгорания определите теплоту сгорания 1 (н)м³ следующих веществ:

а) CH₄; б) C₂H₆; в) C₂H₄; г) C₂H₂; д) C₃H₈; е) C₃H₆.

Какое из указанных веществ является наиболее эффективным топливом?

Ответ: а) 40,43; б) 69,76; в) 58,66; г) 47,56; д) 99,08; е) 88,98 МДж/(н)м³.

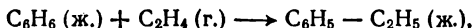
3. 2,946·10⁻³ кг соли с молярной массой 0,050 кг/моль растворили в 0,50 кг воды. Температура воды при растворении повысилась на 1,43 К. Рассчитайте интегральную теплоту растворения этой соли.

Ответ: 50,77 кДж/моль.

4. Навеску гидразина (N₂H₄) массой 1,50·10⁻³ кг сожгли в калориметрической бомбе. Температура калориметра при этом повысилась на 5,85 К. Какова молярная теплота сгорания гидразина в условиях опыта, если теплоемкость прибора равна 8,837 кДж/К?

Ответ: 1103 кДж/моль.

5. Проектируется установка для получения этилбензола по реакции:

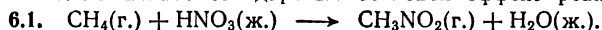


проводимой при 95 °С.

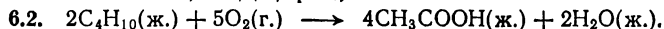
Рассчитайте тепловой режим реактора, если его производительность 700 кг/ч этилбензола.

Ответ: -2,62·10⁹ кДж/ч = -7,28 МВт;

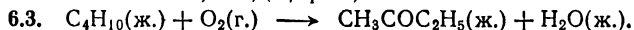
6. Вычислите стандартный тепловой эффект реакции:



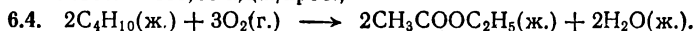
Ответ: -112,71 кДж/проб.;



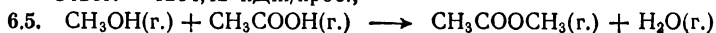
Ответ: -1917,42 кДж/проб.;



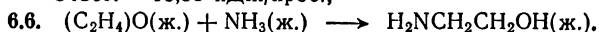
Ответ: -411,44 кДж/проб.;



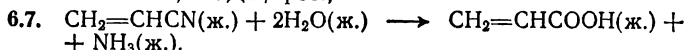
Ответ: -1234,42 кДж/проб.;



Ответ: -15,58 кДж/проб.;



Ответ: -94,20 кДж/проб.;



Ответ: -17,92 кДж/проб.;

- 6.8. $\text{CH}_3\text{COOH(ж.)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж.)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(ж.)} + \text{H}_2\text{O(ж.)}$.
 Ответ: $-3,79$ кДж/проб.;
- 6.9. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH(ж.)} + \text{H}_2\text{O(ж.)}$.
 Ответ: $-492,94$ кДж/проб.;
- 6.10. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж.)} + \text{HCl(г.)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(ж.)} + \text{H}_2\text{O(ж.)}$;
- 6.11. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO(ж.)} + \text{H}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH(ж.)}$.
- 6.12. $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO(ж.)} + \text{H}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH(ж.)}$;
- 6.13. $\text{CH}_3\text{COOH(г.)} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(г.)} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3\text{(г.)} + \text{CO}_2\text{(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$;
- 6.14. $\text{CaC}_2\text{(кр.)} + 2\text{H}_2\text{O(ж.)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{(г.)} + \text{Ca(OH)}_2\text{(кр.)}$;
- 6.15. $\text{CO}_2\text{(г.)} + 2\text{NH}_3\text{(г.)} \longrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO(кр.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$;
- 6.16. $2\text{NO(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{(г.)}$;
- 6.17. $\text{SO}_2\text{(г.)} + \text{Cl}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2\text{(ж.)}$;
- 6.18. $2\text{C}_2\text{H}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{(г.)}$;
- 6.19. $\text{HCHO(ж.)} + \text{CO(г.)} + \text{H}_2\text{O(ж.)} \longrightarrow \text{CH}_2\text{(OH)COOH(кр.)}$;

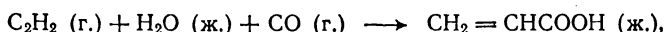
7*. Вычислите тепловой эффект реакции, являющейся частью технологического процесса, если она протекает по уравнению:

- 7.1. $2\text{CH}_4\text{(г.)} + 3\text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{CO(г.)} + 4\text{H}_2\text{O(г.)}$ при 1500°C .
 Ответ: $-1057,16$ кДж/проб.;
- 7.2. $2\text{CH}_4\text{(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH(г.)}$ при 520°C .
 Ответ: $-254,84$ кДж/проб.;
- 7.3. $\text{CH}_4\text{(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{HCHO(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$ при 520°C .
 Ответ: $-287,58$ кДж/проб.;
- 7.4. $2\text{CH}_4\text{(г.)} + 3\text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{HCOOH(г.)} + 2\text{H}_2\text{O(г.)}$ при 520°C .
 Ответ: $-516,62$ кДж/проб.;
- 7.5. $\text{CH}_4\text{(г.)} + \text{CO}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{CO(г.)} + 2\text{H}_2\text{(г.)}$ при 850°C .
 Ответ: $260,73$ кДж/проб.;
- 7.6. $2\text{CH}_4\text{(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{CO(г.)} + 4\text{H}_2\text{(г.)}$ при 1400°C .
 Ответ: $-94,17$ кДж/проб.;
- 7.7. $\text{CH}_4\text{(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{CO(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)} + \text{H}_2\text{(г.)}$ при 1500°C .
 Ответ: $-322,21$ кДж/проб.;
- 7.8. $2\text{CH}_4\text{(г.)} + 2\text{NH}_3\text{(г.)} + 3\text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{HCN(г.)} + 6\text{H}_2\text{O(г.)}$ при 1000°C .
 Ответ: $-940,87$ кДж/проб.;
- 7.9. $\text{CH}_4\text{(г.)} \longrightarrow \text{C(графит)} + 2\text{H}_2\text{(г.)}$ при 1450°C .
 Ответ: $92,44$ кДж/проб.;
- 7.10. $\text{CH}_4\text{(г.)} + 2\text{H}_2\text{O(г.)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(г.)} + 4\text{H}_2\text{(г.)}$ при 825°C .
 Ответ: $192,57$ кДж/проб.;
- 7.11. $2\text{CH}_4\text{(г.)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(г.)} + 2\text{H}_2\text{(г.)}$ при 1450°C .
 Ответ: $220,25$ кДж/проб.;
- 7.12. $2\text{C}_2\text{H}_4\text{(г.)} + 2\text{CO(г.)} + \text{O}_2\text{(г.)} \longrightarrow 2\text{CH}_2=\text{CHCOOH(г.)}$ при 425°C .
 Ответ: $-555,42$ кДж/проб.;
- 7.13. $\text{C}_2\text{H}_2\text{(г.)} + \text{H}_2\text{(г.)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{(г.)}$ при 300°C .
 Ответ: $168,25$ кДж/проб.;
- 7.14. $\text{C}_2\text{H}_2\text{(г.)} + 2\text{H}_2\text{O(г.)} \longrightarrow 2\text{CO(г.)} + 3\text{H}_2\text{(г.)}$ при 1450°C .
 Ответ: $54,19$ кДж/проб.;

- 7.15. $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 2\text{CO}_2(\text{г.}) \longrightarrow 4\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ при 1450 °С.
 Ответ: 128,21 кДж/проб.;
- 7.16. $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{г.})$ при 600 °С.
 Ответ: 521,20 кДж/проб.;
- 7.17. $2\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{г.}) + \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.})$
 при 460 °С.
 Ответ: -332,59 кДж/проб.;
- 7.18. $2\text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) + 2\text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 600 °С.
 Ответ: -449,67 кДж/проб.;
- 7.19. $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) + \text{CH}_4(\text{г.})$ при 825 °С.
 Ответ: 77,69 кДж/проб.;
- 7.20. $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ при 825 °С.
 Ответ: 130,88 кДж/проб.;
- 7.21. $2\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{г.}) + \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.}) + \text{CH}_4(\text{г.})$ при 825 °С.
 Ответ: 62,83 кДж/проб.;
- 7.22. $2\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}(\text{г.})$ при 300 °С.
 Ответ: -424,17 кДж/проб.;
- 7.23. $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{г.})$ при 650 °С.
 Ответ: -356,02 кДж/проб.;
- 7.24. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{цикло-}\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г.})$ при 200 °С.
 Ответ: -204,67 кДж/проб.;
- 7.25. $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 240 °С.
 Ответ: 607,92 кДж/проб.;
- 7.26. $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.})$ при 480 °С.
 Ответ: 266,42 кДж/проб.;
- 7.27. $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) + \text{C}_3\text{H}_6(\text{г.})$
 при 1500 °С.
 Ответ: 253,30 кДж/проб.;
- 7.28. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г.}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 370 °С.
 Ответ: -70,81 кДж/проб.;
- 7.29. $\text{HCHO}(\text{г.}) + \text{NH}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 250 °С.
 Ответ: 103,09 кДж/проб.;
- 7.30. $2\text{CHCl}_3(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ при 450 °С.
 Ответ: 2,70 кДж/проб.;
- 7.31. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.}) \longrightarrow 1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{г.})$ при 180 °С;
- 7.32. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 500 °С;
- 7.33. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ при 300 °С;
- 7.34. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{г.}) + \text{NH}_3(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$ при 400 °С;
- 7.35. $\text{CSO}(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{г.}) + \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
 при 400 °С;
- 7.36. $\text{CS}_2(\text{г.}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{S}(\text{г.}) + \text{CH}_4(\text{г.})$ при 400 °С;
- 7.37. $\text{CH}_4(\text{г.}) + 4\text{S}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CS}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г.})$ при 600 °С;
- 7.38. $\text{CO}(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ при 350 °С;
- 7.39. $\text{CO}(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.})$ при 1000 °С;

- 7.40. $\text{CO(г.)} + \text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{HCHO(г.)}$ при 350°C ;
 7.41. $2\text{CO(г.)} + 2\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{г.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ при 350°C ;
 7.42. $\text{CO(г.)} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ при 800°C ;
 7.43. $\text{CO(г.)} + \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр.}) \longrightarrow 3\text{FeO(кр.)} + \text{CO}_2(\text{г.})$ при 600°C ;
 7.44. $\text{CO(г.)} + \text{FeO(кр.)} \longrightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{CO}_2(\text{г.})$ при 800°C ;
 7.45. $3\text{CO(г.)} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр.}) \longrightarrow 2\alpha\text{-Fe} + 3\text{CO}_2(\text{г.})$ при 1700°C ;
 7.46. $2\text{CO(г.)} + 4\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$ при 400°C ;
 7.47. $\text{CO(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)} \longrightarrow \text{HCOOH(г.)}$ при 350°C ;
 7.48. $\text{CO(г.)} + \text{Cl}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{COCl}_2(\text{г.})$ при 300°C ;
 7.49. $\text{CO(г.)} + \text{NH}_3(\text{г.}) \longrightarrow \text{HCN(г.)} + \text{H}_2\text{O(г.)}$ при 700°C ;
 7.50. $\text{CO}_2(\text{г.}) + \text{C(графит)} \longrightarrow 2\text{CO(г.)}$ при 1050°C ;
 7.51. $\text{C(графит)} + \text{H}_2\text{O(г.)} \longrightarrow \text{CO(г.)} + \text{H}_2(\text{г.})$ при 1000°C ;
 7.52. $\text{C(графит)} + 2\text{H}_2\text{O(г.)} \longrightarrow \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.})$ при 900°C ;
 7.53. $\text{N}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{NO(г.)}$ при 2000°C ;
 7.54. $2\text{NH}_3(\text{г.}) + 2\text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{N}_2\text{O(г.)} + 3\text{H}_2\text{O(г.)}$ при 800°C ;
 7.55. $4\text{NH}_3(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{N}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O(г.)}$ при 800°C ;

8. В реакторе, оснащённом теплообменником мощностью 1600 кВт ($5,76 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$), планируется получение акриловой кислоты по реакции:



проводимой при 45°C . Какова максимально допустимая производительность этого реактора?

Ответ: 1000 кг/ч .

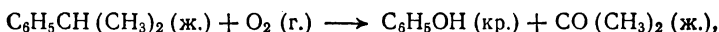
9. Определите расход воды на охлаждение реактора производства ацетальдегида, если процесс в нем протекает при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ по реакции:



производительность реактора $2,50 \text{ т/ч}$ ацетальдегида, а температура воды повышается в змеевиках реактора от 18 до 80°C .

Ответ: $23,4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

10. Совместное производство ацетона и фенола из кумола основано на реакции:

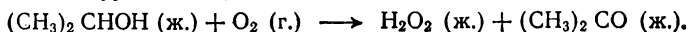


проводимой при $105\text{--}120^\circ\text{C}$.

Определите расход воды на охлаждение реактора, если она поступает в его теплообменник при 22 и выходит при 95°C , а производительность аппарата равна 1500 кг/ч фенола.

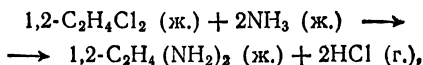
Ответ: $19,4 \text{ м}^3/\text{ч}$.

11. Пероксид водорода можно получать окислением изопропилового спирта, барботируя через него воздух при 110°C . Определите, какой теплоотвод от аппарата необходимо предусмотреть для изотермического ведения процесса, если он протекает по уравнению реакции:



Ответ: $-117,27 \text{ кДж/моль}$.

12. Этилендиамин получают по реакции:

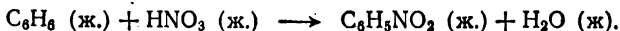


проводимой при 100 °С и 3 МПа.

Рассчитайте тепловой режим реактора, производительность которого 0,59 т/ч этилендиамина.

Ответ: $7,79 \cdot 10^6$ кДж/ч = 2,16 МВт.

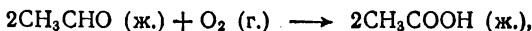
13. Нитробензол получают жидкофазным нитрованием бензола при 70 °С по реакции:



Каким должен быть теплообмен аппарата, производительность которого 7,00 т/ч нитробензола?

Ответ: $-8,31 \cdot 10^6$ кДж/ч = -2,31 МВт.

14. Производство уксусной кислоты основано на реакции:

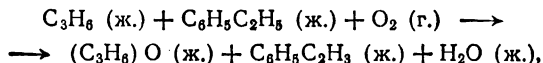


проводимой при 70 °С и 0,5 МПа.

Определите расход воды на охлаждение реактора производительностью 2,00 т/ч уксусной кислоты, если она поступает в теплообменник аппарата при 15 и отводится от него при 65 °С.

Ответ: 64,6 м³/ч.

15. Производство пропиленоксида основано на реакции:



проводимой при 110 °С и 3,0 МПа на молибденовом катализаторе.

Рассчитайте тепловую мощность теплообменника реактора, если производительность установки равна 4,50 т/ч стирола.

Ответ: $-1,344 \cdot 10^7$ кДж/ч = 3,73 МВт.

16. Промышленный способ получения 1,2-дихлорэтана основан на хлорировании этилена по реакции:



проводимой при комнатной температуре.

Каким должен быть теплосъем с реактора, рассчитанного на производство 5,00 т/ч дихлорэтана?

Ответ: $-11,00 \cdot 10^6$ кДж/ч = -3,056 МВт.

17*. Карбид кальция (CaC_2) получают в электрических печах при 1750 °С по реакции:



Определите расход электроэнергии на получение 1 кг продукта, допуская, что она расходуется лишь на обеспечение протекания основной реакции.

Ответ: $7,17 \cdot 10^3$ кДж.

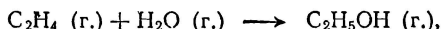
18*. Разложение природного газа (CH_4) в плазме электрической дуги протекает при 1100 °С по реакции:



Рассчитайте теоретический расход электроэнергии на получение 1 кг ацетилена (C_2H_2) указанным способом.

Ответ: $1,55 \cdot 10^4$ кДж.

19*. Определить тепловой режим реактора гидратации этилена, проводимой по реакции:



работающего при $290^\circ C$ и 7,0 МПа с производительностью 15,00 т/ч этанола.

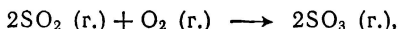
Ответ: $-1,53 \cdot 10^7$ кДж/ч \approx 4,25 МВт.

20*. Производительность печи обжига КС-100 равна 100 т/сут пирита. Определите требуемый режим теплосъема с газов обжига, если процесс в основном протекает по реакции:



Ответ: $-3,73 \cdot 10^7$ кДж/ч \approx -10,38 МВт.

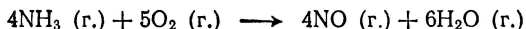
21*. Определите интенсивность поступления теплоты в контактном аппарате в результате реакции:



протекающей при $500^\circ C$, если производительность аппарата равна 3340 кг/ч SO_2 , а степень превращения составляет 60 %.

Ответ: $3,08 \cdot 10^6$ кДж/ч \approx 856 кВт.

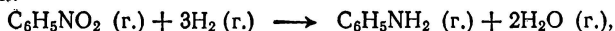
22*. Контактное окисление аммиака при производстве азотной кислоты протекает по уравнению:



при $900^\circ C$. Рассчитайте, сколько теплоты освобождается за час работы реактора, если его производительность 180 т/сут оксида азота (II).

Ответ: $5,63 \cdot 10^7$ кДж/ч \approx 15,64 МВт.

23*. Анилин получают восстановлением нитробензола по реакции:

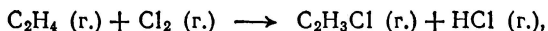


протекающей при $250^\circ C$ и 0,2 МПа на медном катализаторе (способ Зинина).

Определите тепловой режим реактора производительностью 5,50 т/ч анилина, Среднюю теплоемкость нитробензола принять равной 188,19 Дж/(моль·К).

Ответ: $2,82 \cdot 10^7$ кДж/ч \approx 7,83 МВт.

24*. Интенсивный способ производства винилхлорида основан на реакции:

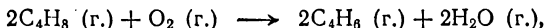


идущей при барботировании смеси газообразных хлора и этилена через расплав смеси солей KCl и $CaCl_2$ при $400^\circ C$.

Выясните тепловой режим реактора, если его производительность 7,00 т/ч винилхлорида. Среднюю теплоемкость винилхлорида принять равной 76,06 Дж/(моль·К).

Ответ: $-1,20 \cdot 10^7$ кДж/ч \approx -3,33 МВт.

25*. Проектируется реактор для производства дивинила окислительным дегидрированием бутилена по реакции:



проводимой при 500 °С.

Определите тепловую мощность теплообменника, обеспечивающего работу реактора производительностью 2,50 т/ч дивинила.

Ответ: $-5,98 \cdot 10^6$ кДж/ч = -1,66 МВт.

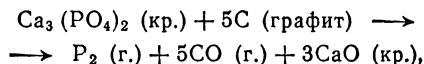
26*. Конверсия метана водяным паром протекает при 400 °С и 0,3 МПа по реакции:



Определите расход энергии на работу этого реактора, если его производительность 1,50 т/ч синтез-газа стехиометрического состава.

Ответ: $9,69 \cdot 10^6$ кДж/ч = 2,69 МВт.

27*. Электротермический способ производства фосфора основан на реакции:

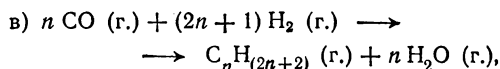


идущей при 1250 °С.

Рассчитайте коэффициент полезного расхода электроэнергии, если на выработку 1 кг фосфора затрачивается 16,0 кВт·ч?

Ответ: 47,4 %.

28*. В основу производства синтетического бензина положены реакции:



проводимые при 400 °С.

Допуская, что «молекула» бензина в среднем содержит в своем составе 6 атомов углерода ($n = 6$), определите расход энергии на производство 1 т бензина, получаемого по указанным реакциям.

Ответы: а) $-1,045 \cdot 10^7$; б) $-1,023 \cdot 10^7$; в) $-1,171 \cdot 10^7$ кДж.

(Во всех случаях расход энергии связан с теплоотводом от реактора).

29*. Осваивается способ производства акриловой кислоты, основанный на селективном окислении пропилена по реакции:



протекающей при 400 °С на катализаторе.

Каким будет тепловой режим реактора производительностью 250 кг/ч кислоты?

Ответ: $-4,20 \cdot 10^6$ кДж/ч = -1,17 МВт.

II. 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

[1, стр. 82—101]

Второй закон термодинамики характеризует возможности протекания термодинамических процессов и объясняет происходящие при этом преобразования энергии. Его обычно формулируют в виде частных правил, важнейшими из которых являются —

постулат Клаузиуса: невозможен самопроизвольный переход теплоты от холодного тела к горячему;

принцип качественной неэквивалентности теплоты и работы: любая форма энергии (механическая, электрическая, лучевая и т. п.) может полностью преобразоваться в теплоту, но теплота преобразуется в иные формы энергии лишь частично;

принцип минимума свободной энергии (энергии Гиббса, Гельмгольца): любой самопроизвольный термодинамический процесс сопровождается убылью термодинамического потенциала и протекает вплоть до установления минимума последнего.

Действие второго закона термодинамики объясняется наличием тепловой функции состояния системы, называемой энтропией S . Замечательной особенностью энтропии, отличающей ее от других функций состояния, является то, что она характеризует меру беспорядка в микроструктуре системы. Поскольку в естественных условиях конденсированные тела стремятся стать неконденсированными, газы стремятся занять наибольший объем, микрочастицы стремятся распределиться равномерно в объеме занимаемого ими пространства и т. п., т. е. существует тенденция к увеличению беспорядка в микроструктуре тел, то энтропия *стремится к возрастанию*. Она увеличивается в случае протекания самопроизвольных процессов в замкнутых системах, а также при повышении температуры, расширении, фазовых переходах из кристаллического в жидкое и газообразное состояния, смешении и других подобных изменениях состояния отдельно взятых тел.

Постулат Клаузиуса указывает на то, что энтропия пары тел с различными температурами увеличивается

при выравнивании их температур, а обратный процесс ведет к уменьшению их энтропии и по этой причине идти самопроизвольно не может.

Второе правило накладывает определенные ограничения на возможные изменения внутренней энергии (энтальпии) системы, что можно иллюстрировать следующим гипотетическим примером.

Пусть тело А, обладающее свойствами идеального газа, имея начальную температуру T_A , остывает в среде С, температура которой $T_C < T_A$. Если бы температура среды была равна абсолютному нулю и оставалась таковой на протяжении всего процесса, то тело А, остывая до температуры среды, т. е. до абсолютного нуля, сообщало бы ей всю свою внутреннюю энергию. Однако $T_C > 0$, и тело А, в соответствии с постулатом Клаузиуса, может остывать лишь до T_C , следовательно, оно может сообщать среде лишь часть своей внутренней энергии, называемую *свободная энергия* — энергия Гиббса (Гельмгольца). Другая часть внутренней энергии тела А, равная теплоте нагрева этого тела от абсолютного нуля до T_C , остается при нем и не может быть использована в данном процессе. Эта часть энергии «заперта» в теле А, «связана» запретом, указанным постулатом Клаузиуса. Поэтому ее называют *связанная энергия*.

В реальных условиях при остывании тела А температура среды повышается на ΔT_C , создавая так называемое «тепловое засорение», и тело А может остывать лишь до температуры $(T_C + \Delta T_C)$, что еще более ограничивает возможность энергообмена.

Свободная энергия в различных процессах проявляется по-разному. Например, в изобарно-изотермических процессах она выступает в форме *энергии Гиббса G*, в изохорно-изотермических процессах — в форме *энергии Гельмгольца F*.

Связанная энергия определяется (контролируется) энтропией системы и в любом случае равна произведению абсолютной температуры тела на ее энтропию:

$$E_{\text{связ}} = TS.$$

В соответствии с этим, изменения внутренней энергии (ΔU), энтальпии (ΔH), энергии Гиббса (ΔG), энергии Гельмгольца (ΔF), и энтропии (ΔS) системы в результате термодинамического процесса

взаимосвязаны соотношениями:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S; \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (31)$$

Вышеописанный пример является также подтверждением и третьего правила. Действительно, в направлении увеличения свободной энергии самопроизвольно процесс идти не может, так как в таком случае происходила бы убыль связанной энергии, что возможно лишь в случае убыли энтропии, а это противоречит правилу первому.

Из вышесказанного следует:

при самопроизвольных процессах во всех случаях $\Delta G < 0$ ($\Delta F < 0$);

при самопроизвольных процессах, протекающих в замкнутых системах, всегда $\Delta S > 0$;

однозначным признаком несамопроизвольности процесса служит условие: $\Delta G > 0$ ($\Delta F > 0$);

признаком завершенности процесса и установления термодинамического равновесия в системе является условие: $\Delta G = 0$ ($\Delta F = 0$);

это же условие можно рассматривать, как признак невозможности самопроизвольного протекания процесса.

Для определения изменения энергии Гиббса ΔG (энергии Гельмгольца ΔF) пользуются выражениями (31). При этом значения ΔU , ΔH и ΔS определяют, используя свойства функций состояния (обычно пользуются законом Гесса и его следствиями). При рассмотрении химических процессов удобно для этого воспользоваться таблицами термодинамических свойств веществ (см. [2, табл. 44] и Приложение I. 5).

Для определения значения ΔS нехимических процессов, протекающих в телах, обладающих свойствами идеального газа, можно воспользоваться следующими выражениями:

$$\text{при } T = \text{const} \rightarrow \Delta S_T = nR \ln (V_2/V_1) = nR \ln (P_1/P_2); \quad (32)$$

$$\text{при } P = \text{const} \rightarrow \Delta S_P = nC_{p,m} \ln (T_2/T_1); \quad (32a)$$

$$\text{при } V = \text{const} \rightarrow \Delta S_V = nC_{v,m} \ln (T_2/T_1); \quad (32б)$$

при смешении идеальных газов —

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \sum_{i=1}^k (n_i \ln x_i); \quad (32в)$$

$$\text{при фазовом переходе} \rightarrow \Delta S_{\text{ф. п}} = n \Delta H_{\text{ф. п}} / T_{\text{ф. п.}} \quad (32г)$$

где n — количество вещества в системе, моль; n_i и x_i — количество вещества (моль) и молярная доля компонента i в рассматриваемой газовой смеси.

Одна из важнейших областей приложения второго закона термодинамики — анализ действия устройств, предназначенных для преобразования и передачи энергии: тепловых машин, холодильных установок, нагревателей, теплообменников и т. п. Основной технической характеристикой таких устройств является коэффициент полезного действия η , определяемый как отношение значения полученной (переданной) энергии $E_{\text{пол}}$ к значению использованной (затраченной) энергии $E_{\text{затр}}$:

$$\eta = E_{\text{пол}}/E_{\text{затр}}. \quad (33)$$

Максимальное значение η таких устройств контролируется вторым законом термодинамики и может быть рассчитано по формулам:

$$\text{для тепловой машины — } \eta_{\text{м}} = (T_1 - T_2)/T_1; \quad (33a)$$

$$\text{для холодильных машин — } \eta_{\text{х}} = T_2/(T_1 - T_2); \quad (33b)$$

$$\text{для теплового насоса — } \eta_{\text{т}} = T_1/(T_1 - T_2), \quad (33в)$$

где T_1 и T_2 — значения абсолютных температур более нагретого и менее нагретого теплоносителей рассматриваемого устройства.

Пример 1. В 0,30 кг жидкого ацетона поместили серебряную ложку массой 53 г. Определите энтропию системы при 25 °С.

Решение. Энтропия сложной системы, будучи аддитивным свойством, равна сумме энтропий ее составляющих. Поэтому, чтобы ответить на вопрос задачи, определим значения энтропии заданного количества ацетона и ложки по отдельности и результаты сложим. Из [2, табл. 44] находим значения стандартных энтропий: для жидкого ацетона $S_{293 \text{ ац}}^\circ = 200,41 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и для серебра $S_{293 \text{ Ag}}^\circ = 42,55 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Молярные массы равны: ацетона — 0,058 и серебра — 0,108 кг/моль.

По полученным данным:

энтропия 0,30 кг ацетона —

$$S_{\text{ац}} = 200,41 \cdot 0,30/0,058 = 1036,6 \text{ Дж/К};$$

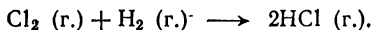
энтропия серебряной ложки —

$$S_{\text{Ag}} = 42,55 \cdot 0,053/0,108 = 20,88 \text{ Дж/К}.$$

Отсюда энтропия всей системы:

$$S_{\text{сист}} = S_{\text{ац}} + S_{\text{Ag}} = 1036,6 + 20,88 = 1157,5 \text{ Дж/К}.$$

Пример 2. Газообразные водород и хлор при 25 °С поступают в реактор синтеза хлороводорода, где взаимодействуют при 725 °С по реакции:



Определите изменение энтропии системы, начиная с момента поступления газов в реактор, если их объемный расход одинаков.

Решение. Процесс состоит из трех стадий: смешения исходных веществ, нагревания их до 725 °С и химического превращения. В соответствии с этим, изменение энтропии системы включает энтропии:

смешения ($\Delta S_{\text{см}}$); изобарического нагревания компонентов ($\Delta S_{p \text{ H}_2}$ и $\Delta S_{p \text{ Cl}_2}$) и реакции (ΔS_p).

Расчет будем вести на 1 пробег реакции.

Исходная смесь состоит из 1 моль $\text{H}_2(\text{г.})$ и 1 моль $\text{Cl}_2(\text{г.})$, следовательно, молярные доли компонентов перед началом реакции одинаковы и равны: $x_1 = x_2 = 0,50$. Отсюда имеем [см. формулу (32 г)]:

$$\Delta S_{\text{см}} = -8,314 (1 \ln 0,5 + 1 \ln 0,5) = 11,53 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}).$$

По формуле (32а) определяем изменение энтропии при изобарном нагревании компонентов системы по отдельности:

$$\text{для } \text{H}_2 - \Delta S_{p \text{ H}_2} = 29,57 \ln (998/298) = 35,74 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб});$$

$$\text{для } \text{Cl}_2 - \Delta S_{p \text{ Cl}_2} = 36,50 \ln (998/298) = 44,12 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб});$$

где 29,57 и 36,50 — значения изобарных теплоемкостей водорода и хлора, в Дж/(моль·К), средние в температурном интервале 25—725 °С (298—998 К) [2, табл. 40].

Изменение энтропии системы на стадии химического превращения определяем по закону Гесса. Из [2, табл. 44]:

$$\text{для водорода} - S_{298}^{\circ} = 130,52 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\text{для хлора} - S_{298}^{\circ} = 222,98 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\text{для хлороводорода} - S_{298}^{\circ} = 186,79 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

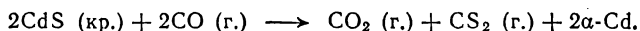
Отсюда, воспользовавшись следствием закона Гесса, имеем:

$$\Delta S_p = 2 \cdot 186,79 - (130,52 + 222,98) = 20,08 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}).$$

Суммируя результаты расчетов для всех трех стадий процесса, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_{p \text{ H}_2} + \Delta S_{p \text{ Cl}_2} + \Delta S_p = \\ &= 11,53 + 35,74 + 44,12 + 20,08 = 111,47 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{проб}). \end{aligned}$$

Пример 3. Выясните возможность получения металлического кадмия из сульфида кадмия (II) восстановлением оксидом углерода (II) по реакции:



Решение. Здесь достаточно определить нормальное изменение энергии Гиббса, происходящее в результате рассматриваемой реакции.

Проще всего для этого воспользоваться значениями энергии Гиббса образования, [2, табл. 44]:

$$\text{для } \text{CO}_2(\text{г.}) - \Delta G_{\text{обр}}^{\circ}{}_{298} = -394,37 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для } \text{CS}_2(\text{г.}) - \Delta G_{\text{обр}}^{\circ}{}_{298} = 66,65 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для } \alpha\text{-Cd} - \Delta G_{\text{обр}}^{\circ}{}_{298} = 0,00 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для } \text{CdS(кр.)} - \Delta G_{\text{обр}}^{\circ}{}_{298} = -153,16 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{для } \text{CO(г.)} - \Delta G_{\text{обр}}^{\circ}{}_{298} = -137,15 \text{ кДж/моль}.$$

Воспользовавшись следствием из закона Гесса, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta G_p^{\circ} &= -394,37 + 66,65 + 2 \cdot 0,00 - \\ &- [2(-153,16) + 2(-137,15)] = 252,88 \text{ кДж/проб} \gg 0. \end{aligned}$$

Таким образом, данная реакция при нормальных условиях самопроизвольно протекать не может.

Пример 4. Установлено, что химические процессы, для которых $\Delta G_p^{\circ} \leq 0$, можно использовать в химической технологии. Определите температурные границы технологического использования реакции:



Решение. По данным задачи требуется определить выполнение условия:

$$\Delta G_p^{\circ} = (\Delta H_p - T\Delta S_p) \leq 0.$$

Для этого необходимо и достаточно, чтобы $T \geq \Delta H_p / \Delta S_p$. Допуская, что ΔH_p и ΔS_p не зависят от температуры, заменим их на стандартные значения. Тогда решение задачи сведется к определению $T \geq \Delta H_p^{\circ} / \Delta S_p^{\circ}$. Значения ΔH_p° и ΔS_p° определим, воспользо-

зовавшись следствиями из закона Гесса. Из [2, табл. 44] находим:

$$\text{для } \text{C}_2\text{H}_6(\text{г.}) - \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} = -84,67 \text{ кДж/моль; } S_{298}^{\circ} = 229,49 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\text{для } \text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) - \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} = 52,30 \text{ кДж/моль; } S_{298}^{\circ} = 219,45 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\text{для } \text{H}_2(\text{г.}) - \Delta H_{\text{обр } 298}^{\circ} = 0,00 \text{ кДж/моль; } S_{298}^{\circ} = 130,52 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

По этим данным для одного пробега реакции имеем:

$$\Delta H_p^{\circ} = 52,30 + 0,00 - (-84,67) = 136,97 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta S_p = 219,45 + 130,52 - 229,49 = 120,48 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)}.$$

Далее, воспользовавшись ранее выведенным выражением, получаем:

$$T \geq 136,97 \cdot 10^3 / 120,48 = 1137 \text{ К} = 868^{\circ}\text{C}.$$

Пример 5. Практический коэффициент полезного действия (КПД) двигателя внутреннего сгорания равен $\approx 28\%$. Насколько можно повысить КПД этого двигателя, если температура газов сгорания в его цилиндрах равна 1200 К, а температура выхлопных газов — 400 К?

Решение. По формуле (33а) рассчитаем термодинамический КПД этого двигателя:

$$\eta_{\text{м}} = (1200 - 400) / 1200 = 0,6667 = 66,67\%.$$

Отсюда следует, что КПД данного двигателя может быть повышен на $(66,67 - 28) = 38,7\%$.

Пример 6. Спиральный электронагреватель за сутки расходует на обогрев помещения 86,4 кВт·ч электроэнергии. Сколько энергии может быть сэкономлено, если этот нагреватель заменить тепловым насосом? Температуру обогреваемого помещения принять равной 18°C, а температуру уличного воздуха принять равной минус 25°C.

Решение. По формуле (33в) рассчитаем термодинамический КПД теплового насоса в заданных условиях:

$$\eta_{\text{т}} = 291 / (291 - 248) = 6,77 = 677\%.$$

Допустим, что практический КПД теплового насоса, вследствие несовершенства исполнения, вдвое меньше теоретического: $\text{КПД}_{\text{пр}} = 677 / 2 = 338\%$. Тогда, для обогрева рассматриваемого помещения до

того же состояния, что и спиральным нагревателем, тепловому насосу за сутки потребуется энергии:

$$E_T = 86,4 \cdot 100/338 = 25,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч.}$$

Следовательно, экономия энергии составит: $E_{\text{эк}} = 86,4 - 25,6 = 60,8 \text{ кВт} \cdot \text{ч/сут.}$

Задачи и упражнения

1. Известно, что рост растений под действием солнечного света происходит самопроизвольно и сопровождается накоплением биомассы, увеличением энергии и убылью энтропии. Как согласуется это явление со вторым законом термодинамики?

Ответ: растение — открытая система.

2. 0,5 кг воды при 25°C смешали с 0,2 кг бензола. Рассчитайте энтропию этой системы. Каким будет энтропия, если указанные вещества при 25°C смешать в газообразном состоянии?

Ответ: 2386; 6006 Дж/К.

3. 200 г свинцовой дроби нагрели от 20 до 100°C и погрузили в 1 кг воды, взятой при 20°C. Определите:

а) сколько теплоты было сообщено дроби при нагревании; б) какой стала температура системы после смешения; в) сколько теплоты сообщил свинец воде; г) какие изменения произошли с внутренней энергией, энтальпией, энтропией и энергиями Гиббса и Гельмгольца в результате этого процесса?

Систему считать изолированной.

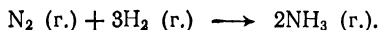
Ответы: а) 2071 Дж; б) 20,49°C; в) 2058 Дж; г) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 0,784 \text{ Дж/К}$, $\Delta G = -229,9 \text{ Дж} = \Delta F$.

4. Замечено, что экзотермические реакции протекают самопроизвольно при любой температуре, а эндотермические — лишь при температурах выше некоторой $T_{\text{мин.}}$ Объясните это явление и выведите формулу для расчета $T_{\text{мин.}}$

5. 1 моль азота при 25°C смешали с 3 моль водорода. Определите энтропию получившейся системы, предполагая:

а) полное отсутствие химического взаимодействия между азотом и водородом;

б) полное превращение указанных веществ в аммиак по реакции:



Ответы: а) 601,76 Дж/К; б) 665,06 Дж/К.

6. Пользуясь зависимостью:

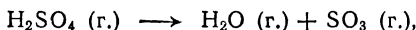
$$Q_{\text{исп}} = T_{\text{кип}} (36,61 + 8,31 \ln T_{\text{кип}}) [\text{Дж/моль}],$$

справедливой для неполярных веществ, и принимая пар за идеальный газ, рассчитайте теплоту, работу и изменения энтропии, энтальпии и внутренней энергии при испарении 1 моль нижеприведенных веществ при нормальном давлении:

а) изопрен, $T_{\text{кип}} = 36,067^\circ\text{C}$; б) бензол, $T_{\text{кип}} = 80,099^\circ\text{C}$; в) циклогексан, $T_{\text{кип}} = 81,4^\circ\text{C}$; г) гексан, $T_{\text{кип}} = 68,74^\circ\text{C}$; д) стирол, $T_{\text{кип}} = 145,2^\circ\text{C}$.

Ответ: для а) 25,87 кДж; 2,55 кДж; 84,21 Дж/К; 25,87 кДж; 23,32 кДж.

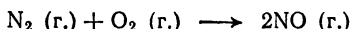
7. При низких температурах серная кислота устойчива, а при высоких она диссоциирует по уравнению:



Объясните это явление и рассчитайте температуру, при которой $\Delta G^\circ = 0$.

Ответ: $T = 739,15 \text{ К.}$

8. При низких температурах (вблизи стандартной температуры) окисление азота кислородом по реакции:

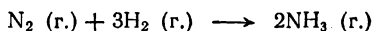


не происходит, а при высоких температурах эта реакция идет самопроизвольно.

Объясните это явление и определите температуру, выше которой эта реакция может быть использована в химической технологии.

Ответ: $T = 7377,5 \text{ К.}$

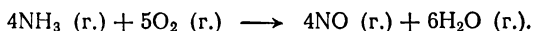
9. Почему синтез аммиака по реакции



стремятся вести при более низкой температуре?

Ответ: так как $\Delta H_p^\circ = -91,88 \text{ кДж/проб} < 0$ и $\Delta S_p^\circ = -197,74 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)} < 0$.

10. В основу современного производства азотной кислоты положена реакция:

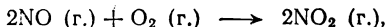


Выяснить влияние изменения температуры на протекание этого процесса.

Ответ: благоприятствует условие $\Delta T > 0$; так как

$\Delta H_p^\circ = -902,06 \text{ кДж/проб} < 0$ и $\Delta S_p^\circ = 174,04 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)} > 0$.

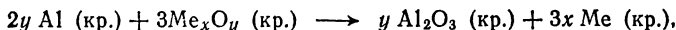
11. Почему повышение температуры препятствует протеканию реакции:



а понижение — способствует?

Ответ: так как $\Delta H_p^\circ = -114,14 \text{ кДж/проб} < 0$ и $\Delta S_p^\circ = -146,20 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)} < 0$.

12. Большинство цветных металлов в промышленности получают алюмотермическим способом, в основу которого положена реакция:



предложенная еще Бекетовым.

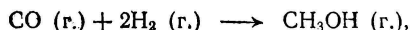
Выясните возможность получения таким способом:

а) Si из SiO_2 (кварц); б) As из As_2O_3 (арсенолит); в) Ba из BaO (кр.) ;

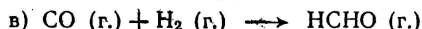
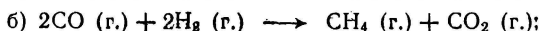
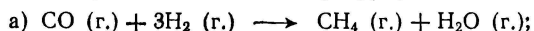
Укажите температуры технологического ведения процесса.

Ответ: для а) $\Delta G_p^\circ = -594,53 \text{ кДж/проб} < 0$ — процесс возможен даже при стандартных условиях.

13. Предполагают, что при синтезе метанола по реакции



проводимой при 350—400 °С, наряду с основной протекают (особенно при завышении температуры) побочные реакции:



Верно ли это предположение?

Ответ: реакции (а) и (б) возможны в любых условиях; реакция (в) становится возможной при высоких T .

14. Холодильная установка поставляет цеху охлажденный теплоноситель с температурой —15 °С. Рассчитайте расход энергии на работу этой установки, если цех потребляет 7,54 кДж/ч «холода», а тепловые потери при транспортировке хладагента составляют 50 %, в результате чего температура возвратного хладагента повышается до 20 °С.

Ответ: 2,05 МДж/ч = 569 Вт.

II. 4. ТЕПЛОВЫЕ ДИАГРАММЫ

[1, стр. 108—118]

Термодинамические процессы неидеальных газов исследовать ранее рассмотренными методами сложно. Особенно трудно проводить анализ процессов, протекающих при высоких давлениях. Это объясняется чрезвычайной сложностью уравнения состояния реальных газов. Поэтому на практике большей частью пользуются для расчетов специальными таблицами и диаграммами, характеризующими свойства этих тел. Большое распространение получили так называемые «скелетные» таблицы водяного пара, в которых приводятся значения наиболее часто используемых термодинамических характеристик (давление, температура, удельный объем, плотность, энтальпия, теплота парообразования, энтропия и др.) ряда его состояний [4] (см. Приложение I. 7).

Наиболее удобны для практических целей так называемые тепловые диаграммы. Их строят на основании тех же данных, что и «скелетные» таблицы, но они выгодно отличаются от последних наглядностью и непрерывностью, что позволяет определять с их

помощью значения термодинамических характеристик пара в любом его состоянии.

Простейшей тепловой диаграммой является $T - S$ -диаграмма воздуха (см. Приложение II, диагр. 3). Она позволяет определять теплоту обратимого процесса по площади фигуры, заключенной между графиком процесса и осью энтропий, а также работу обратимого термодинамического цикла по площади фигуры, описываемой графиком рассматриваемого цикла. Причем знаки теплоты и работы положительные, если исследуемый процесс на графике «идет» слева направо или по часовой стрелке.

Более совершенной является $H - S$ -диаграмма (см. Приложение II, диагр. 4). Ее возможности шире, так как на ней указываются значения энергии и степени сухости пара, что позволяет исключать из расчетов планиметрические измерения.

Процесс изобарного парообразования состоит из трех основных стадий: нагревания воды до кипения, испарения воды при температуре кипения и нагревания образовавшегося сухого насыщенного пара до состояния перегретого пара. Теплота $Q_{\text{пар}}$ этого процесса может быть определена как сумма теплот: $Q_{\text{нагр}}$ — нагревания воды до температуры кипения; $Q_{\text{исп}}$ — изотермического испарения жидкости при температуре кипения с образованием сухого насыщенного пара и $Q_{\text{пер}}$ — нагревания полученного сухого насыщенного пара до заданного состояния перегретого пара. Однако при использовании «скелетных» таблиц и тепловых диаграмм эта операция сводится к определению разности энтальпии $H_{\text{пер}}$ перегретого пара и энтальпии $H_{\text{в1}}$ воды в ее исходном состоянии!

$$Q_{\text{пар}} = H_{\text{пер}} - H_{\text{в1}} = m (h_{\text{пер}} - c_{\text{в}} T_1), \quad (34)$$

где m — масса взятой воды; T_1 — температура воды в начале процесса, °С; $c_{\text{в}}$ — удельная теплоемкость воды (жидкой) в условиях парообразования; $h_{\text{пер}}$ — удельная энтальпия получаемого перегретого пара.

Расчет теплоты $Q_{\text{охл}}$ охлаждения перегретого пара до состояния влажного пара со степенью сухости X ведется подобным же образом: определяется теплота остывания перегретого пара до состояния сухого насыщенного пара (равна $Q_{\text{пер}}$, взятой с противоположным знаком), затем определяется теплота $Q_{\text{конд}}$ конденса-

денсации сухого насыщенного пара до состояния влажного пара со степенью сухости X и полученные результаты складываются:

$$Q_{\text{охл}} = -Q_{\text{пер}} + Q_{\text{конд}} = -m(h_{\text{пер}} - h'') - q_{\text{исп}}(1 - X), \quad (35)$$

где h'' — удельная энтальпия сухого насыщенного пара; $h_{\text{пер}}$ — удельная энтальпия перегретого пара; $q_{\text{исп}}$ — удельная теплота парообразования воды при заданном давлении.

Пример 1. В газотурбинной установке, работающей по замкнутому циклу, воздух при давлении 5,0 МПа нагревается в газовом котле от 50 до 350 °С, после чего он расширяется адиабатически в соплах турбины, остывая до 50 °С, и изотермическим сжатием при 50 °С цикл замыкается. Рассчитайте работу установки за один цикл и его КПД. Каково значение удельного объема воздуха на выходе из сопел турбины.

Решение. На $T-S$ -диагр. II.3 воздуха находим точки с начальными значениями параметров состояния $P_1 = 5,0$ МПа, $T_1 = 50$ °С и, проведя изобару 5,0 МПа до пересечения с изотермой $T_2 = 350$ °С, находим вторую точку цикла. Опустив перпендикуляры из этих точек на ось энтропий, с помощью масштабной линейки, приложенной к диаграмме, находим значение изменения энтропии воздуха в этом процессе: оно равно 665 Дж/(кг·К). Здесь удобнее воспользоваться миллиметровой линейкой. Так, если расстояние между проекциями точек на ось равно 118 мм, а отрезок оси в 71 мм соответствует изменению энтропии на 400 Дж/(кг·К), то

$$\Delta S = 400 \cdot 118/71 = 665 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Далее рассчитаем теплоту, пошедшую на нагревание воздуха:

$$Q_1 = \Delta S (T_1 + T_2)/2 = 665 \cdot (323 + 623)/2 = 3,15 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}.$$

Точка пересечения перпендикуляра, опускаемого из точки 2 на ось энтропий, с изотермой $T_1 = 50$ °С является концом стадии адиабатического расширения воздуха в соплах турбины. Удельный объем воздуха в этой точке соответствует изохоре $V_3 = 0,20$ м³/кг, проходящей через найденную точку 3 диаграммы.

Рассматриваемый цикл представляет собой на нашей диаграмме примерно прямоугольный треугольник. Следовательно, работа цикла будет численно равна площади прямоугольного треугольника с длиной основания ΔS и высотой, равной $(T_2 - T_1)$:

$$W = \Delta S (T_2 - T_1)/2 = 665 (623 - 323)/2 = 9,98 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг}.$$

КПД установки здесь определяется как отношение произведенной работы к затраченной теплоте:

$$\eta'_m = W/Q_1 = 9,98 \cdot 10^4 / (3,15 \cdot 10^5) = 0,33.$$

Максимальный КПД цикла определяется по формуле (33а):

$$\eta_m = (665 - 323)/665 = 0,48.$$

Пример 2. Кипятильник ректификационной колонны, потребляющей $5,54 \cdot 10^6$ кДж/ч теплоты, питается насыщенным паром под давлением 1,0 МПа, который выходит из аппарата со степенью сухости 0,45. Какой расход пара? Какая температура поддерживается в кубе колонны? Как следует поступить, чтобы повысить или понизить температуру куба колонны?

Решение. С помощью «скелетной» таблицы (см. Приложение I. 7) находим, что при давлении 1,0 МПа температура насыщенного пара равна 180°C , а теплота испарения воды $q_{\text{исп}} = 2015$ кДж/кг. Откуда при конденсации пара до степени сухости 0,45 (конденсируется 0,55 часть поступающего пара) освобождается $2015 \cdot 0,55 = 1109$ кДж/кг теплоты. Значит, чтобы в аппарат поступало $5,54 \cdot 10^6$ кДж/ч теплоты, необходим расход пара:

$$m_{\text{п}} = 5,54 \cdot 10^6 / 1109 = 5,0 \cdot 10^3 \text{ кг/ч.}$$

Температура в кубе колонны равна 180°C (температура конденсации пара). Если понизить давление в аппарате, то температура конденсации пара понизится (эта закономерность прослеживается и в таблице). Следовательно, понизится и температура куба колонны. Для повышения температуры куба колонны достаточно повысить давление пара в теплообменнике.

Пример 3. Дымовые газы производства водорода конверсией метана поступают при 900°C в котел-утилизатор, где остывают до 120°C . При этом в котле образуется перегретый пар с температурой 600°C и давлением 14 МПа. Какова производительность котла-утилизатора, если он запитывается водой с температурой 25°C , а расход конверторных газов составляет ≈ 7860 (н)м³/ч?

Теплоемкость газов принять равной $1,84$ кДж/[(н)м³·К], теплоемкость воды в указанных условиях равна $4,60$ кДж/(кг·К). Коэффициент использования теплоты котлом-утилизатором равен 0,65.

Решение. Вначале необходимо составить уравнение теплового баланса: теплота, отдаваемая дымо-

выми газами ($Q_{\text{дым}}$), равна сумме теплоты, принимаемой водой при превращении ее в перегретый пар ($Q_{\text{пар}}$) и тепловых потерь ($Q_{\text{пот}}$):

$$Q_{\text{дым}} = Q_{\text{пар}} + Q_{\text{пот}};$$

$$Q_{\text{дым}} = V_{\text{дым}} c_{\text{дым}} (T_{\text{дым}1} - T_{\text{дым}2}) = 7860 \cdot 1,84 (900 - 120) = 1,14 \cdot 10^7 \text{ кДж/ч},$$

где $V_{\text{дым}} = 7860 \text{ (н)м}^3/\text{ч}$ — объемный расход дымовых газов; $c_{\text{дым}} = 1,84 \text{ кДж/[(н)м}^3 \cdot \text{К]}$ — объемная теплоемкость дымовых газов; $T_{\text{дым}1} = 900^\circ\text{C}$ и $T_{\text{дым}2} = 120^\circ\text{C}$ — значения температуры дымовых газов на входе в котел-утилизатор и на выходе из него.

Далее определяем расход теплоты на превращение 1 кг воды в перегретый пар:

$$q_{\text{пар}} = h_{\text{пер}} - h_{\text{в}1} = h_{\text{пер}} - c_{\text{в}} T_{\text{в}1},$$

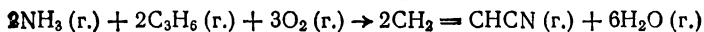
где $c_{\text{в}} = 4,60 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$ — теплоемкость воды в заданных условиях; $T_{\text{в}1} = 25^\circ\text{C}$ — исходная температура воды; $h_{\text{пер}}$ — энтальпия получаемого перегретого пара.

Для определения последней воспользуемся $H-S$ -диаграммой воды (см. Приложение II, диагр. 4). Найдем точку пересечения изобары 14 МПа с изотермой 600°C . Проецируя эту точку на ось энтальпий, найдем значение энтальпии пара с указанными параметрами: 3585 кДж/кг. Подставив соответствующие значения в вышеприведенное уравнение, получим:

$$Q_{\text{пар}} = 3585 - 4,60 \cdot 25 = 3470 \text{ кДж/кг}.$$

По условиям задачи используется лишь 0,65 часть теплоты дымовых газов. Это составляет $\approx 1,14 \cdot 10^7 \cdot 0,65 = 7,41 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}$. Отсюда следует, что за 1 ч произведено $m = 7,41 \cdot 10^6 : 3474 = 2,14 \cdot 10^3 \text{ кг}$ перегретого пара, т. е. производительность котла-утилизатора составляет 2,14 т/ч пара.

Пример 4. Реактор, в котором протекает при 450°C реакция



охлаждается водой через вмонтированные в него змеевиковые теплообменники. Рассчитайте, какое количество перегретого пара, с температурой 350°C и давлением 5,0 МПа можно получить в этих змеевиках, если воду подавать к ним при 20°C и давлении 5,0 МПа при производительности установки 1600 кг/ч акрилонитрила. Теплоемкость воды принять равной $4,37 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$.

Решение. Так же, как и в Примере 3, вначале составляем уравнение теплового баланса: приход теплоты — от реакции, расход теплоты — на образование перегретого пара (потери здесь не учтены).

Определяем тепловой эффект реакции (см. соответствующие методики):

$$\Delta H_p^\circ = 2 \cdot 184,93 + 6(-241,81) - [2 \cdot 20,41 + 2(-45,94)] = \\ = -1029,94 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta \bar{C}_p = 2 \cdot 85,71 + 6 \cdot 35,50 - (2 \cdot 41,71 + 2 \cdot 93,94 + 3 \cdot 31,34) = \\ = 19,10 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)};$$

$$\Delta H_{p,T} = -1029,94 + 19,10 \cdot 10^{-3} \cdot 425 = -1021,82 \text{ кДж/проб}.$$

Это составляет 9639,8 кДж на 1 кг акрилонитрила.

В соответствии с производительностью установки, приход теплоты составляет $Q_{\text{прих}} = 9639,8 \cdot 1600 = 1,54 \cdot 10^7$ кДж/ч.

Дальнейший ход решения совпадает с ходом решения, показанным в предыдущем примере. Сначала запишем формулу расчета:

$$q_{\text{пар}} = h_{\text{пер}} - h_{v1} = h_{\text{пер}} - c_v T_{v1}.$$

По $H-S$ -диаграмме находим значение $h_{\text{пер}}$: спроецировав точку пересечения изобары 5,0 МПа с изотермой 350 °С на ось энтальпий, находим значение $h_{\text{пер}} = 3060$ кДж/кг. Подставив соответствующие значения в формулу расчета, получаем: $q_{\text{пар}} = 3060 - 4,37 \cdot 20 = 2973$ кДж/кг.

Отсюда следует, что при полном использовании теплоты реакции в змеевиках реактора будет образовываться $m = 1,54 \cdot 10^7 / 2973 = 5,20$ т/ч перегретого пара,

Задачи и упражнения

1. Объясните, почему пар над поверхностью кипящей воды (в стеклянной колбе) прозрачен, а выйдя из колбы наружу — становится молочно-белым?

2. Опишите физические изменения, происходящие с жидкостью при ее изобарном нагревании от 20 °С до $T > T_{\text{кр}}$, используя при этом диаграмму в координатах: а) $P-V$; б) $T-S$; в) $H-S$.

При каких условиях будет происходить превращение жидкости (воды) в пар?

3. Пользуясь тепловой диаграммой, опишите физические изменения, происходящие с водой при ее охлаждении от $T > T_{\text{кр}}$ до 0 °С: а) изобарически; б) изохорически; в) адиабатически.

В каком из названных случаев удастся получить жидкотекучую воду?

4. 1 кг азота в тепловой машине изотермически при T_1 расширяется от V_1 до V_2 . В дальнейшем он продолжает рас-

ширяться адиабатически до V_3 — его температура при этом становится равной T_2 . Затем азот изотермически сжимается до V_4 и в заключение — сжимается адиабатически до V_1 . В итоге температура азота становится снова равной T_1 . Пользуясь T — S -диаграммой воздуха, определите:

а) теплоту, поступающую в газ; б) теплоту, отходящую от газа к окружающей среде; в) работу, выполняемую газом за один цикл; г) КПД рассматриваемого цикла; д) максимальное и минимальное значения плотностей азота в ходе рассматриваемого процесса.

Изобразите процесс на T — S -диаграмме.

Вариант (В)	T_1 , °C	T_2 , °C	V_1 , м ³	V_2 , м ³	V_3 , м ³	V_4 , м ³
1	350	140	0,040	0,16	—	—
2	400	150	—	—	0,30	0,020
3	300	50	0,016	0,12	—	—
4	450	100	—	—	0,50	0,050
5	250	0	0,016	0,20	—	—
6	500	120	—	—	0,40	0,020
7	200	—50	0,016	0,12	—	—
8	600	160	—	—	0,25	0,030
9	200	—100	0,012	0,30	—	—

Ответы для В1: а) 249,2 кДж; б) 165,2 кДж; в) 84,0 кДж; г) 0,337; д) 25 кг/м³ и 2,1 кг/м³.

5. В холодильном агрегате холодильной установки циркулирует m кг/ч хладагента X , близкого по своим свойствам к идеальному газу. Пользуясь T — S -диаграммой воздуха, рассчитайте:

а) холодильный КПД; б) нагревательный КПД; в) производительность по «холоду»; г) производительность по «теплоте»; д) потребляемую работу установки, если максимальная температура рабочего тела при ее работе равна T_1 , минимальная — T_2 , максимальный удельный объем рабочего тела — V_1 и минимальный — V_2 .

Как сказывается природа рабочего тела на КПД и производительности установки? Изобразите процесс на T — S -диаграмме.

Вариант (В)	T_1 , °C	T_2 , °C	V_1 , м ³ /кг	V_2 , м ³ /кг	m , кг/ч	X
1	300	50	0,50	0,012	35,5	N ₂
2	350	150	0,30	0,016	28,8	C ₂ H ₆
3	275	120	0,60	0,022	11,2	CH ₄
4	260	75	0,55	0,020	10,8	CO ₂
5	320	20	0,80	0,018	19,3	CH ₃ Cl
6	340	60	0,70	0,023	12,7	SO ₂
7	250	10	0,45	0,014	31,4	CCl ₃ F
8	290	5	0,70	0,016	41,3	CCl ₂ F ₂
9	310	25	0,90	0,023	16,8	C ₂ H ₄
10	275	30	0,60	0,012	50,4	NH ₃

Ответы для В1: а) 1,29; б) 2,29; в) $9,30 \cdot 10^3$ кДж/ч; г) $1,65 \cdot 10^4$ кДж/ч; д) $7,20 \cdot 10^3$ кДж/ч.

6. Влажный пар со степенью сухости 0,85 и температурой 120 °C перегревается в пароперегревателе до 600 °C. Определите расход теплоты, если процесс проводится изобарически, а про-

изводительность установки составляет 600 кг/ч. Каково давление перегретого пара?

Ответы: $7,44 \cdot 10^5$ кДж/ч; 0,7 МПа.

7. Газы из печи обжига серного колчедана при 700°C подаются в котел-утилизатор, где они остывают до 420°C . При этом получается энергетический пар с давлением 4,0 МПа и температурой 450°C .

Сколько пара (в кг) может быть получено из воды, взятой при 18°C , если расход печных газов в котел-утилизатор составляет 5600 кг/ч, а их теплоемкость равна $1,20$ кДж/(кг·К)? Теплоемкость жидкой воды принять равной $4,18$ кДж/(кг·К).

Ответ: 1260 кг/ч.

8. Контактный газ процесса синтеза аммиака выходит из катализаторной коробки аммиачной колонны с температурой 530°C и остывает до 200°C в котле-утилизаторе, производящем пар с температурой 300°C и давлением 1,8 МПа из воды, поступающей при 20°C .

Определите производительность котла-утилизатора, если объемная скорость контактных газов равна $70\,000$ (н)м³/ч, теплоемкость — $1,41$ кДж/[(н)м³·К]. Теплоемкость жидкой воды принять равной $4,18$ кДж/(кг·К).

Ответ: $3,36 \cdot 10^4$ кг/ч.

9. Нитрозные газы выходят из контактного аппарата процесса окисления аммиака в оксид азота(II) с температурой 800°C и остывают в котле-утилизаторе до 250°C .

Какова производительность этого котла в расчете на 1000 (н)м³ нитрозных газов, если в нем образуется пар с температурой 500°C и давлением 1,8 МПа из воды, взятой при 15°C ? Теплоемкость нитрозных газов принять равной $1,42$ кДж/[(н)м³·К], теплоемкость жидкой воды — $4,18$ кДж/(кг·К).

Ответ: 531 кг.

10. Температурный режим вулканизации автопокрышек поддерживается подачей в вулканизатор перегретой воды под давлением 2,55 МПа.

Какова температура в аппарате, если вода на входе приобретает состояние влажного пара со степенью сухости 0,98? Определите расход воды, если на проведение процесса требуется 1460 МДж теплоты, а степень сухости пара на выходе из аппарата равна 0,45.

Ответ: 1500 кг.

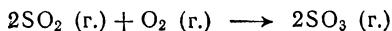
11. Определите, под каким давлением и в каком количестве требуется сухой насыщенный водяной пар для работы форматоров-вулканизаторов автопокрышек при 160°C , если этот пар будет конденсироваться в вулканизаторах на 95 %, а требуемый расход энергии составляет 1670 МДж.

Ответы: 0,62 МПа; 844 кг.

12. Выпарной аппарат непрерывного действия потребляет 5,30 МДж/с теплоты. Определите расход сухого насыщенного пара в этот аппарат, если он подается в него под давлением 1,4 МПа и выходит из него в виде жидкой воды. Какова температура отработанной воды?

Ответы: $2,7$ кг/с = $9,73$ т/ч; 195°C .

13*. Контактный аппарат окисления SO_2 при 500°C по реакции:

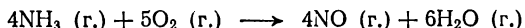


снабжен для отвода теплоты реакции змеевиковым теплообменником.

Определите расход воды на охлаждение реактора производительностью 10 т/ч SO_3 , если она поступает при 1,3 МПа с температурой 20 °С и отводится с температурой 180 °С. Как изменится расход воды, если давление в теплообменнике понизить до 0,7 МПа? Теплоемкость воды считать равной 4,2 кДж/(кг·К).

Ответы: 22,8 т/ч; 5,74 т/ч.

14*. Окисление аммиака в оксид азота(II) по реакции:



проводится при 800 °С.

Определите производительность котла-утилизатора, работающего на использовании теплоты этой реакции, если производительность установки равна 4,5 т/ч NO, а котел-утилизатор вырабатывает энергетический пар с давлением 2,5 МПа и температурой 450 °С из воды, поступающей при 20 °С. Коэффициент использования теплоты реакции принять равным 0,60.

Ответ: 6,20 т/ч.

15. При производстве серы, основанном на неполном сгорании сероводорода, на 1 т продукта освобождается $6,49 \cdot 10^3$ МДж теплоты.

Сколько кг перегретого пара с температурой 600 °С и давлением 4,0 МПа может быть получено из воды, взятой при 15 °С, если тепловые потери составляют 55 %? Средняя теплоемкость воды в указанных условиях равна 4,33 кДж/(кг·К).

Ответ: 994 кг/т.

II. 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

[1, стр. 121—125]

Адсорбцией называется накопление вещества (адсорбтив) на поверхности раздела фаз, обычно представляющей собой поверхность твердого тела (адсорбент), окруженного жидкой или газообразной средой. Адсорбция — обратимый процесс, поэтому она заканчивается установлением равновесия. В качестве количественной характеристики адсорбции используется так называемая *удельная адсорбция* Γ , часто заменяемая упрощенным термином *адсорбция*:

$$\Gamma_s = n/s \text{ [моль/м}^2\text{]} \quad \text{или} \quad \Gamma_m = n/m \text{ [моль/кг]},$$

где n — количество вещества (моль) адсорбтива, адсорбированного адсорбентом массой m и площадью s поверхности к моменту установления равновесия.

На практике в качестве количественной характеристики процесса адсорбции часто используют так

называемую *активность адсорбента*, под которой подразумевается масса адсорбтива, адсорбированного 1 кг (1 м³) адсорбента. Активность адсорбента под-
разделяется на статическую и динамическую.

Статическая активность a_m^* адсорбента выражает массу m' адсорбтива, адсорбированного адсорбентом массой m (насыпным объемом V) к моменту установления равновесия:

$$a_m^* = m'/m \text{ [кг/кг]} \quad \text{или} \quad a_V^* = m'V \text{ [кг/м}^3\text{]}.$$

Нетрудно заметить, что статическая активность a_m^* адсорбента пропорциональна удельной адсорбции Γ_m :

$$a_m^* = \Gamma_m M,$$

где M — молярная масса адсорбтива.

Динамическая активность a адсорбента выражает массу адсорбтива, успевшего адсорбироваться 1 кг (1 м³) адсорбента за период прохождения газа (жидкости) через слой адсорбента. Как правило, значение a составляет 85—95 % значения a^* , т. е. $a < a^*$.

Термодинамическое описание адсорбционного равновесия дается *уравнением изотермы адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma_s = [c/(RT)] (-d\sigma/dc)^*, \quad (36)$$

где Γ_s — удельная адсорбция, моль/м²; c — равновесная концентрация адсорбтива в среде, моль/м³; σ — поверхностное натяжение на границе адсорбент — среда, Н/м; T — температура системы, К; R — молярная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Для практических целей более удобно *уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра*:

$$\Gamma = \Gamma_\infty Kc/(1 + Kc), \quad (37)$$

где Γ_∞ — удельная адсорбция насыщения (при $c \rightarrow \infty$ $\Gamma = \Gamma_\infty$); K — константа адсорбционного равновесия (характеризует соотношение равновесных концентраций адсорбтива в объеме среды и в объеме поверхностного слоя адсорбента).

Предполагая возможность идеального покрытия поверхности адсорбента мономолекулярным слоем

* Производная $(-d\sigma/dc)$ часто используется в качестве меры поверхностной активности адсорбтива: $A = (-d\sigma/dc)$.

адсорбтива, по значениям площади s_0 сечения молекул адсорбтива и удельной адсорбции $\Gamma_{m, \infty}$ насыщения можно рассчитать удельную площадь $s_{уд}$ поверхности адсорбента:

$$s_{уд} = \Gamma_{m, \infty} s_0 N_A \text{ [м}^2/\text{кг]}, \quad (38)$$

где N_A — число Авогадро.

Удельную адсорбцию $\Gamma_{m, \infty}$ насыщения можно определить по графику зависимости $1/\Gamma_m = f(1/c)$, полученной преобразованием уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma_m} = \frac{1}{\Gamma_{m, \infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{m, \infty}} \left(\frac{1}{c} \right). \quad (37a)$$

Адсорбция на твердых адсорбентах при средних значениях концентрации адсорбтива удовлетворительно описывается *эмпирическим уравнением Фрейндлиха*

$$\Gamma = \beta c^\alpha, \quad (39)$$

где β и α — константы, зависящие от природы системы [определяются по графику зависимости $\lg \Gamma = f(\lg c)$].

При исследовании процесса адсорбции необходимо иметь в виду, что уравнение (37) описывает лишь строго мономолекулярную адсорбцию. В случае протекания адсорбции по полимолекулярному механизму, лучше всего для ее описания подходит уравнение (39). В последнем случае насыщения поверхности адсорбента адсорбтивом не происходит и поэтому Γ_∞ на изотерме не наблюдается.

Пример 1. По нижеприведенным результатам исследования адсорбции пропана на активном угле марки АГ-2, проведенного при 20°C, составьте уравнение изотермы адсорбции и определите удельную поверхность этого угля. Площадь сечения молекул пропана принять равной $1,86 \cdot 10^{-19}$ м²/молекула.

Параметр	1	2	3	Опыт	4	5	6
Парциальное давление пропана, мм рт. ст.	1,0	10,0	50,0	100	400	700	
Статич. активность угля, г/кг	3,8	29,6	75,0	90	113	115	

Решение. Статическая активность адсорбента пропорциональна его удельной адсорбции: $a_m^* = \Gamma_m M$. Поэтому, допуская возможность мономолекулярной адсорбции пропана на угле АГ-2, воспользуемся уравнением (37а) и определим значение a_∞^* . Эту часть решения задачи можно выполнить графически, но значительно проще сделать это с помощью ПМК.

Программа. Изотерма адсорбции Лэнгмюра:

П1	П0	0	П4	П5	П6	П7	ИП1	ИП0	—
1	+	С/П	F1/x	П2	ИП4	+	П4	ИП2	Fx ²
ИП5	+	П5	С/П	F1/x	П3	ИП6	+	П6	ИП2
ИП3	×	ИП7	+	П7	FL0	07	ИП4	×	ИП5
ИП6	×	—	ИП4	Fx ²	ИП5	ИП1	×	—	÷
F1/x	П0	F1/x	ИП5	×	ИП7	ИП4	ИП0	F1/x	×
—	÷	П1	С/П						

Инструкция.

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	N	Набр. "N", наж. В/О и С/П	"N"	"1"
2	c ₁	Набр. "c ₁ ", наж. С/П	"c ₁ "	"В"
3	Г ₁	Набр. "Г ₁ ", наж. С/П	"Г ₁ "	"2"

Повторить пп. 2 и 3 с c_i и Г_i до c_N и Г_N в соответствии с сигналами $i = 2, i = 3$ и т. д. до $i = N$, выходящими на дисплей после каждого ввода Г_i.

Вывод результатов (после ввода Г_N): $\Gamma_{m, \infty} = PO$; $K = \frac{P_1}{P_1 - P_X}$.

Примечания: N — число замеров эксперимента; «В» — произвольное число, изменяющееся в ходе расчета.

В рассматриваемой задаче, используя вместо c_i и Г_i значения P_i и a_i^{*}, расчет произведем в следующей последовательности:

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	6	Набр. "6", наж. $\boxed{В/О}$ и $\boxed{С/П}$	"6"	"1"
2 ₁	1,0	Набр. "1", наж. $\boxed{С/П}$	"1"	"В"
3 ₁	3,8	Набр. "3,8", наж. $\boxed{С/П}$	"3,8"	"2"
2 ₂	10,0	Набр. "10", наж. $\boxed{С/П}$	"10"	"В"
.
.
.
3 ₆	115	Набр. "115", наж. $\boxed{С/П}$	"115"	"3,26872 · 10 ⁻² "
—	—	Нажать $\boxed{ИП}$ и $\boxed{0}$	"В"	"120,05479"

Произведя необходимые округления, находим $K = 3,27 \cdot 10^{-2}$; $a_{\infty}^* = 120$ г/кг.

Воспользовавшись формулой $a_m^* = \Gamma_m M$, произведем пересчет a_{∞}^* в $\Gamma_{m, \infty}$:

$$\Gamma_{m, \infty} = a_{\infty}^* / M = 120 / 44 = 2,73 \text{ моль/кг},$$

где $M = 44$ — молярная масса пропана, г/моль.

По полученным результатам уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра для данной системы имеет следующий вид:

$$\Gamma_m = 2,73 \cdot 3,27 \cdot 10^{-2} P / (1 + 3,27 \cdot 10^{-2} P) \text{ [моль/кг]}.$$

Значение удельной площади поверхности угля АГ-2 рассчитываем по формуле (38):

$$s_{уд} = 2,73 \cdot 1,84 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 3,02 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 2. По результатам решения предыдущего примера рассчитайте поверхностную активность пропана к углю АГ-2 при $P \rightarrow 0$.

Решение. Из уравнения (36) изотермы адсорбции Гиббса, принимая во внимание замену c_i на P_i , имеем:

$$A = -d\sigma/dP = \Gamma_s RT/P.$$

Преобразуем это выражение, воспользовавшись уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра (37):

$$A = \Gamma_{s, \infty} R T K / (1 + K P).$$

В соответствии с условиями задачи ($P \rightarrow 0$) последнее выражение примет вид:

$$A_0 = \lim_{P \rightarrow 0} A = \Gamma_{s, \infty} R T K.$$

Заменив в последнем выражении $\Gamma_{s, \infty}$ на $\Gamma_{m, \infty}/s_{уд}$, окончательно получим выражение для расчета искомой величины:

$$\begin{aligned} A_0 &= \Gamma_{m, \infty} R T K / s_{уд} = 2,73 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 3,27 \cdot 10^{-2} / (3,02 \cdot 10^5) = \\ &= 7,20 \cdot 10^{-4} \text{ (Н/м)} / (\text{моль/м}^3) = 720 G. \end{aligned}$$

Пример 3. По нижеприведенным данным об адсорбции CO_2 на С-угле при -42°C :

а) выявите тип адсорбции; б) составьте уравнение изотермы адсорбции; в) рассчитайте статическую активность адсорбента по CO_2 при парциальном давлении CO_2 20 мм рт. ст.

Параметр	1	2	3	Опыт	4	5	6
P_{CO_2} , мм рт. ст.	10,0	50,0	100	200	300	400	
a^* , г/кг	29,0	59,0	68,0	88,0	103,0	114,0	

Решение. Тип (механизм) адсорбции можно ориентировочно выяснить по форме изотермы адсорбции. Если изотерма адсорбции асимптотически стремится к горизонтали, то адсорбция мономолекулярная. Если Γ растет с ростом $c(P)$ неограниченно, то это является признаком полимолекулярности адсорбции. Однако более точно на этот вопрос можно ответить, лишь используя ЭВМ. Для этого проведем расчет по вышеприведенной программе (см. Пример 1), предполагая, что рассматриваемая адсорбция мономолекулярная. В результате получим:

$$a_{\infty}^* = 98,2 \text{ г/кг}; \quad K = 4,11 \cdot 10^{-2}.$$

Сравнивая полученные результаты с данными задачи, заключаем, что изотерма рассматриваемой адсорбции не ограничивается a_{∞}^* , а продолжает свой

«ход вверх»: результаты опытов № 5 и № 6 превышают значение a_{∞}^* , полученное при расчете. А если для расчетов использовать данные лишь первых трех опытов (участок, на котором уравнение изотермы Лэнгмюра справедливо наверняка), то получим:

$$a_{\infty}^* = 79,8 \text{ г/кг}; \quad K = 5,71 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, рассматриваемая адсорбция, по-видимому, является полимолекулярной. Этот тип адсорбции описывается уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха. Графическое определение констант β и α этого уравнения так же трудоемко и неточно, как и графический метод установления уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра. Поэтому эту операцию рекомендуется выполнять на ЭВМ.

Программа. Изотерма адсорбции Фрейндлиха:

П0	П7	0	ПЗ	П4	П5	П6	ИП7	ИП0	—
1	+	С/П	Fln	П1	ИПЗ	+	ПЗ	ИП1	Fx^2
ИП4	+	П4	С/П	Fln	П2	ИП5	+	П5	ИП1
ИП2	×	ИП6	+	П6	FL0	07	ИПЗ	ИП5	×
ИП7	ИП6	×	—	ИПЗ	Fx^2	ИП7	ИП4	×	—
÷	ПА	ИПЗ	×	ИП5	XY	—	ИП7	÷	Fx^2
ПВ	С/П								

Инструкция:

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	N	Набр. " N ", наж. В/О и С/П	" N "	"1"
2	c_1	Набр. " c_1 ", наж. С/П	c_1	"В"
3	Γ_1	Набр. " Γ_1 ", наж. С/П	" Γ_1 "	"2"

Повторить пп. 2 и 3 с c_i и Γ_i до c_N и Γ_N в соответствии с сигналами $i = 2, i = 3$ и т. д. до $i = N$, выходящими на дисплей после каждого ввода Γ_i .

Вывод результатов (после ввода Γ_N): $\beta = PX = PB$; $\alpha = PA$.

Примечания.

1. N — число замеров эксперимента;

2. «В» — произвольное число, изменяющееся в ходе расчета.

В рассматриваемой задаче, используя вместо c_i и Γ_i значения P_i и a_i^* , данные в тексте задачи, расчет ведется в следующей последовательности:

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	"6"	Набр. "6", наж. В/О и С/П	"6"	"1"
2 ₁	10,0	Набр. "10", наж. С/П	"10"	"В"
3 ₁	29,0	Набр. "29", наж. С/П	"29"	"2"
2 ₂	50,0	Набр. "50", наж. С/П	"50"	"В"
:	:	:	:	:
3 ₆	114,0	Набр. "114", наж. С/П	"114"	"13,065677"
—	—	Нажать ИП и .	"В"	"3,6287159 · 10 ⁻¹ "

Произведя соответствующие округления, находим: $\beta = 13,1$ г/кг и $\alpha = 3,63 \cdot 10^{-1}$. Отсюда уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха CO_2 на активном угле марки С при -42°C имеет следующий вид:

$$a^* = 13,1 P^{0,363} \text{ [г/кг]}.$$

Учитывая, что $\Gamma_m = a^*/M$, пересчитаем a_∞^* в $\Gamma_{m, \infty}$:

$$\Gamma_{m, \infty} = 13,1/44 = 0,298 \text{ моль/кг},$$

где $M = 44$ — молярная масса CO_2 , г/моль.

С учетом последнего, уравнение изотермы адсорбции будет иметь следующий вид:

$$\Gamma_m = 0,298 P^{0,363} \text{ [моль/кг]}.$$

Для определения статической активности С-угля по CO_2 при парциальном давлении CO_2 20 мм рт. ст.

подставим значение давления в первый вариант уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и, рассчитав, получим

$$a^* = 13,1 \cdot 20^{0,363} = 38,7 \text{ г/кг.}$$

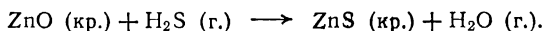
Пример 4. Для очистки нефтяного газа от этилмеркаптана установлен адсорбер, заполненный 5,0 т цеолита марки NaX. Рассчитайте продолжительность действия этого адсорбера, если динамическая адсорбционная активность (емкость) цеолита по этилмеркаптану в указанных условиях равна 190 г/кг, объемный расход нефтяного газа равен 2500 (н)м³/ч, а содержание меркаптана при очистке снижается с $4,0 \cdot 10^{-1}$ до $2,0 \cdot 10^{-2}$ г/(н)м³.

Решение: При адсорбционной активности $a = 190$ г/кг (0,190 кг/кг) 5,0 т (5000 кг) цеолита могут адсорбировать $m = 5000 \cdot 0,190 = 950$ кг этилмеркаптана. Причем от каждого (н)м³ нефтяного газа цеолит «отнимает» $(4,0 \cdot 10^{-1} - 2,0 \cdot 10^{-2}) = 3,8 \cdot 10^{-1}$ г ($3,8 \cdot 10^{-4}$ кг) меркаптана. Это значит: чтобы накопить 950 кг меркаптана, через адсорбер потребуется пропустить нефтяного газа: $V_0 = 950 / (3,8 / 10^{-4}) = 2,5 \cdot 10^6$ (н)м³. Такой объем нефтяного газа при заданном [2500 (н) м³/ч] расходе будет проходить через адсорбер в течение времени $\tau = 2,5 \cdot 10^6 / 2500 = 1000$ ч, что составляет ≈ 42 сут [$\tau = 1000$ ч/24 ч (сут) = 42 сут]. Таким образом, продолжительность действия адсорбера составляет 42 сут.

Задачи и упражнения

1. Воспользовавшись уравнением изотермы адсорбции Гиббса, выясните, как влияет температура на поверхностное натяжение раствора: а) ПАВ; б) ПНАВ.

2. Адсорбционная очистка природного газа от H₂S проводится при 400°C на поглотителе ГИАП-10. В основу этого процесса положена реакция:



К какому типу адсорбции относится этот процесс? Рассчитайте теплоту описанной адсорбции и дайте качественную оценку температурной зависимости удельной адсорбции H₂S на данном адсорбенте.

Ответ: —78,28 кДж/моль.

3*. По нижеприведенным результатам адсорбции амилового спирта на активном угле СКТ при 20°C составьте уравнение изотермы адсорбции и определите удельную поверхность угля СКТ:

c , моль/м ³	0,94	1,83	3,10	5,60	11,05
Γ_m , моль/кг	0,61	1,21	1,76	2,65	3,96

Площадь поперечного сечения молекул амилового спирта принять равной $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

Ответ: $8,61 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

4. По данным Задачи 5 определите поверхностную активность амилового спирта на границе «уголь — вода» при $c \rightarrow 0$.

Ответ: $1,99 \cdot 10^{-3} (\text{Н/м})/(\text{моль/м}^3)$.

5*. По нижеприведенным результатам адсорбции этанола из воздуха активным углем при 20°C :

а) постройте изотерму адсорбции; б) выявите тип адсорбции; в) составьте уравнение изотермы адсорбции.

$c, \text{ г/м}^3$	1,40	3,00	5,00	7,00	10,5	15,0
$a^*, \text{ г/кг}$	60,0	100	132	152	170	180

Сколько воздуха (в м^3) можно очистить от спирта, если при прохождении через адсорбер, наполненный 150 кг активного угля, содержание спирта в воздухе снижается с 12,00 до 0,08 г/м^3 ? Сколько спирта (в кг) можно этим способом возвратить производству? Адсорбционную активность угля по спирту считать равной удельной адсорбции, соответствующей максимуму содержания спирта в воздухе.

Ответы: 2200 м^3 ; 26,2 кг.

6. По данным Задачи 5 рассчитайте удельную поверхность активного угля, допуская, что площадь сечения молекулы спирта равна $21,1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Ответ: $6,56 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

7*. По данным, приведенным в [2, табл. 151], определите тип адсорбции криптона на активном угле, составьте уравнение изотермы адсорбции и рассчитайте размеры молекул криптона.

Ответ: $9,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

8. Какой объем воздуха может быть очищен от паров бензина до остаточного содержания их $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(н)м}^3$ достаточно медленным пропусканием его через адсорбер, заполненный 1660 кг активного угля, если начальное содержание бензина в воздухе 0,02 кг/(н)м^3 , а адсорбционная активность угля по бензину равна 0,25 кг/кг ? Сколько бензина (в кг) будет при этом возвращено производству?

Ответы: $2,09 \cdot 10^4 (\text{н)м}^3$; 415 кг.

9. Определите, какое количество газа с начальным содержанием влаги 0,01 кг/(н)м^3 можно осушить 0,5 м^3 цеолита NaA до остаточного содержания влаги $2,94 \cdot 10^{-8} \text{ кг/(н)м}^3$, если адсорбционная активность цеолита по воде равна 170 кг/м^3 .

Ответ: $8,5 \cdot 10^3 (\text{н)м}^3$.

10. Адсорбционная активность силикагеля по воде равна 180 г/кг . Рассчитайте срок службы адсорбера, загруженного 1500 кг адсорбента, если он осушает воздух с влагосодержанием 18 г/(н)м^3 , поступающий в аппарат с объемной скоростью 1875 $(\text{н)м}^3/\text{ч}$.

Ответ: 8 ч.

11. Водород, поступающий на синтез аммиака, подвергается тщательной очистке от NO адсорбцией цеолитом CaA при -40°C и 2 МПа.

Какова адсорбционная активность цеолита, если 1 т его полностью очищает 270 000 (н)м³ водорода, содержащего 0,67 г/(н)м³ NO?

Ответ: 0,18 кг/кг.

12. Очистка генераторного газа от сероводорода производится адсорбцией на активном угле. Определите продолжительность работы адсорбера, заполненного 7350 кг угля, если его адсорбционная активность по сероводороду равна 800 г/кг, расход газа на очистку составляет 6350 (н)м³/ч, а содержание H₂S в газе до очистки равно 3 г/(н)м³ и после очистки 10 мг/(н)м³.

Ответ: 13 сут.

13. Мощная ТЭЦ выбрасывает в окружающую среду 150 000 (н)м³/ч дымовых газов. Определите продолжительность стадии поглощения адсорберов периодического действия, очищающих эти газы от сернистого ангидрида (SO₂), если они заправлены 26,0 т силикагеля КСМ, адсорбционная емкость которого по SO₂ составляет 16,5 % от массы адсорбента, а содержание SO₂ в дымовых газах при очистке снижается с 0,5 до 0,0001 г/(н)м³.

Сколько кг SO₂ можно будет при этом использовать для производства серной кислоты?

Ответы: 57,2 ч; 4,29 · 10³ кг.

14. Природный газ, содержащий сероводород, перед переработкой подвергается адсорбционной очистке цеолитами марки А. Рассчитайте продолжительность действия адсорберов, наполненных 35 т цеолитов, если расход газа составляет 140 000 (н)м³/сут, концентрация H₂S в газе 2,2 г/(н)м³, адсорбционная активность цеолитов по H₂S 14 % от массы адсорбента.

Какое количество H₂S будет при этом накапливаться в адсорберах?

Ответы: 16 сут; 4,9 т.

15. Лучшим адсорбентом для очистки газов от сероводорода является С-уголь, сероемкость которого достигает 112 % его массы. При этом степень очистки газов достигает 99 % при расходе газа 2000 (н)м³/м³.

Определите количество газа, которое может быть очищено от H₂S 5 м³ этого угля, если содержание H₂S в очищаемом газе равно 7,5 г/(н)м³, а насыпная плотность угля 450 кг/м³.

Какова продолжительность одного периода действия адсорберов? Сколько H₂S (в кг) адсорбируется за один период?

Ответы: 3,36 · 10⁵ (н)м³; 33,6 ч; 2,52 · 10³ кг.

16*. По нижеприведенным результатам адсорбции CO₂ на активном угле марки С, полученным при -42 °С, составьте уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха.

P_{CO_2} , кПа	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
$\Gamma \cdot 10^3$, моль/кг	7,34	15,2	21,9	26,6	32,9	40,2

Ответы: $\alpha = 4,53 \cdot 10^{-1}$; $\beta = 7,58$ моль/кг.

17*. По нижеприведенным данным:

а) построить изотерму адсорбции; б) определить тип адсорбции; в) составить уравнение изотермы адсорбции; г) рассчитать статическую адсорбционную активность адсорбента по от-

ношению к соответствующему адсорбтиву при парциальном давлении адсорбтива 20 мм рт. ст.

17.1. Адсорбция H_2S на цеолите CaX при 25 °C:

P_{H_2S} , мм рт. ст.	4	6	16	24	50	78	120	154	238
$a^* \cdot 10^3$, кг/кг	25	30	48	53	66	72	78	84	88

17.2. Адсорбция H_2S на цеолите NaA при 25 °C:

P_{H_2S} , мм рт. ст.	6	14	26	50	76	102	152	182	224
$a^* \cdot 10^3$, кг/кг	78	100	110	120	128	132	138	142	146

17.3. Адсорбция H_2S на цеолите CaA при 25 °C:

P_{H_2S} , мм рт. ст.	4	6	12	24	50	76	102	152	224
$a^* \cdot 10^3$, кг/кг	54	96	112	128	142	148	152	158	160

17.4. Адсорбция H_2S на цеолите NaX при 25 °C:

P_{H_2S} , мм рт. ст.	4	6	14	24	50	78	120	154	182	234
$a^* \cdot 10^3$, кг/кг	60	96	130	140	152	160	166	170	172	178

Диаметр молекул H_2S принять равным $3,8 \cdot 10^{-10}$ м,

II. 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

[1, стр. 132—151]

Самопроизвольный химический процесс, будучи разновидностью самопроизвольного термодинамического процесса, согласно второму закону термодинамики, сопровождается убылью свободной энергии системы и заканчивается установлением в системе так называемого *химического равновесия*. На основании этого в качестве меры предрасположенности системы к совершению определенного (ожидаемого) химического процесса (меры химического сродства $W_{хим}$) принята ожидаемая убыль свободной энергии системы, происходящая при протекании в ней ожидаемой реакции до установления химического равновесия:

$$\text{при } P \text{ и } T = \text{const} - W_{хим} = -\Delta G_p;$$

$$\text{при } V \text{ и } T = \text{const} - W'_{хим} = -\Delta F_p.$$

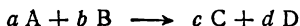
Значение ΔG_p определяют с помощью уравнения изотермы реакции, предложенного Вант-Гоффом:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_{p,T}^\circ + RT \ln \left[\prod (a_i^{v_i})_{\text{прод}} / \prod (a_i^{v_i})_{\text{исх}} \right], \quad (41)$$

где $\Delta G_{p,T}^\circ$ — нормальное изменение энергии Гиббса системы при рассматриваемом процессе [рассчитывается по формуле (31)];

a_i — нормализованное парциальное давление* компонента i системы в начале процесса; ν_i — стехиометрический коэффициент компонента i в уравнении реакции рассматриваемого процесса.

Состав подлогарифмического выражения отражает форму записи уравнения реакции. Так, для реакции:



уравнение изотермы реакции принимает вид:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_{p,T}^{\circ} + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b).$$

При $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$ (нормальный состав системы) имеем: $\Delta G_{p,T} = \Delta G_{p,T}^{\circ}$, так как $\ln 1 = 0$. Отсюда: $W_{\text{хим}}^{\circ} = -\Delta G_{p,T}^{\circ}$, т. е.

I. Для стандартного состояния ($T = 298 \text{ K}$) системы — по стандартным потенциалам образования $\Delta G_{\text{обр}, T=298}^{\circ}$ ее компонентов —

$$\Delta G_{p, 298}^{\circ} = \sum (\nu_i \Delta G_{\text{обр}, T=298}^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum (\nu_i \Delta G_{\text{обр}, T=298}^{\circ})_{\text{исх.}} \quad (42)$$

II. Для произвольной температуры T системы — по формуле (31) —

$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta H_{p,T} - T \Delta S_{p,T} \quad (42a)$$

где $\Delta H_{p,T}$ и $\Delta S_{p,T}$ — значения изменений энтальпии и энтропии системы в рассматриваемом процессе.

В первом приближении можно принять: $\Delta H_{p,T} = \Delta H_p^{\circ}$ и $\Delta S_{p,T} = \Delta S_p^{\circ}$. Тогда расчет $\Delta G_{p,T}^{\circ}$ можно производить по упрощенной формуле, используя табличные данные:

$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - T \Delta S_p^{\circ} \quad (42б)$$

где ΔH_p° и ΔS_p° — стандартные изменения энтальпии и энтропии системы в рассматриваемом процессе.

Для химико-технологических расчетов наибольший интерес представляет химико-аналитическое описание химического равновесия, выражаемое в форме так называемого *закона действия масс*. В общем виде этот закон представляется уравнением, описывающим взаимосвязь концентраций компонентов равновесной

* $a_i = P_i / 101\,325$, где P_i — парциальное давление компонента i ; 101 325 — значение нормального атмосферного давления, Па.

системы (равновесных концентраций). Так, для описания химического равновесия ранее рассмотренной реакции эта взаимосвязь описывается уравнением:

$$K_a = [a_C]^c [a_D]^d / [a_A]^a [a_B]^b, \quad (43)$$

где $[a_C]$, $[a_D]$, $[a_A]$ и $[a_B]$ — равновесные нормализованные парциальные давления компонентов C, D, A и B рассматриваемой системы.

Величина K_a в уравнении закона действия масс называется термодинамической *константой химического равновесия* рассматриваемой системы при протекании в ней заданного химического процесса.

Учитывая, что в равновесной системе состав постоянный и, согласно второму закону термодинамики, $\Delta G_{p,T} = 0$, из выражения (41) следует:

$$\Delta G_{p,T}^\circ = -RT \ln K_a \quad (44) \text{ и } K_a = \exp(-\Delta G_{p,T}^\circ / (RT)). \quad (44a)$$

Состав системы может быть выражен молярными концентрациями c_i , молярными долями x_i и парциальными давлениями P_i ее компонентов i . В соответствии с этим на практике пользуются константами химического равновесия K_c , K_x и K_p :

$$K_c = [c_C]^c [c_D]^d / [c_A]^a [c_B]^b; \quad (43a)$$

$$K_x = [x_C]^c [x_D]^d / [x_A]^a [x_B]^b; \quad (43б)$$

$$K_p = [P_C]^c [P_D]^d / [P_A]^a [P_B]^b. \quad (43в)$$

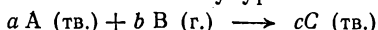
Принимая во внимание, что по закону Дальтона для идеальной газовой смеси $P_i = c_i RT = x_i P_{\text{см}}$ и $a_i = P_i / 101325$, имеем:

$$K_p = K_a \cdot 101325^{\Delta n} = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x (P_{\text{см}})^{\Delta n}, \quad (45)$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$ — изменение количества вещества газообразных компонентов системы в результате одного пробега рассматриваемой реакции; в рассмотренном абстрактном примере $\Delta n = (c + d) - (a + b)$.

При составлении уравнения (43) закона действия масс следует учесть, что концентрация вещества твердой фазы в жидкой и газовой средах при постоянной температуре остается постоянной. В связи с этим для конденсированных систем такого вида вводится условная константа химического равновесия, включающая в себя все постоянные величины

уравнения закона действия масс. Так, для системы, реагирующей по химическому уравнению:



уравнение закона действия масс, вместо общего вида:

$$K_a = [a_C]^c / [a_A]^a [a_B]^b,$$

будет записано в форме:

$$K'_a = 1/[a_B]^b,$$

где $K'_a = K_a [a_A]^a / [a_C]^c$.

Для данной реакции уравнение можно записать в форме: $K'_p = 1/[P_B]^b$.

Константа химического равновесия во всех случаях зависит от температуры, что выражается уравнением изобары, приближенная форма которого для идеальной газовой системы, принимая тепловой эффект реакции не зависящим от температуры, такова:

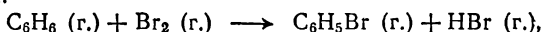
$$\ln (K''_a / K'_a) = \Delta H_p^\circ \Delta T / RT_2 T_1, \quad (46)$$

где K''_a и K'_a — значения термодинамической константы химического равновесия системы при температурах T_2 и T_1 .

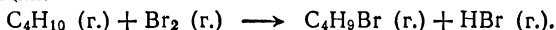
От давления зависит лишь константа, выраженная через мол. доли компонентов [см. (43б)]:

$$K_x = K_a (a_{\text{обш}})^{-\Delta n} \quad (45a)$$

Пример 1. В бензоле, приготовленном для бромирования по реакции:



проводимой при 250 °С, обнаружено присутствие большого количества бутана. Выясните конкурирующее участие бутана в процессе, допуская, что он будет взаимодействовать с бромом по реакции:



Решение. Определим нормальное химическое сродство для каждой из реакции в системе по отделимости. Для этого выпишем из [2, табл. 44] и *Приложения I.5* значения $\Delta H_{\text{обр } t}^\circ$ и S_{t}° компонентов системы:

Вещество, t	$\Delta H_{\text{обр } t}^\circ$ кДж/моль	S_{t}° Дж/(моль·К)
$C_6H_6 (\text{г.})$	82,93	269,20
$C_4H_{10} (\text{г.})$	—126,15	310,12
$C_6H_5Br (\text{г.})$	105,02	324,39
$C_4H_9Br (\text{г.})$	—107,32	369,82
$HBr (\text{г.})$	—36,38	198,58
$Br_2 (\text{г.})$	30,91	245,97

Из этих данных следует:

для основной реакции —

$$\Delta H_p^\circ = 105,02 + (-36,38) - (82,93 + 80,91) = -45,2 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta S_p^\circ = 324,39 + 198,58 - (269,20 + 245,37) = 8,40 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)};$$

для побочной реакции —

$$\Delta H_p^\circ = -107,32 + (-36,38) - (-126,15 + 30,91) = -48,46 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta S_p^\circ = 369,82 + 198,58 - (310,12 + 245,37) = 12,91 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)}.$$

Воспользовавшись формулой (426), определим значения нормального химического сродства рассматриваемых реакций при 250 °С (523 К):

для основной реакции —

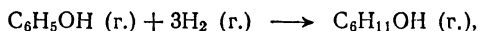
$$\Delta G_{p,T}^\circ = -45,20 \cdot 10^3 - 523 \cdot 8,40 = -49,59 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб};$$

для побочной реакции —

$$\Delta G_{p,T}^\circ = -48,46 \cdot 10^3 - 523 \cdot 12,91 = -55,21 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб}.$$

Итак, нормальное химическое сродство побочной реакции довольно большое, больше даже, чем у основной реакции. Поэтому побочная реакция представляет серьезную помеху для основной. В связи с этим необходима тщательная очистка исходного сырья от бутана.

Пример 2. Производство циклогексанола основано на реакции:



проводимой при 140—150 °С и 1—2 МПа. Рассчитайте значения констант K_a , K_p , K_x и K_c химического равновесия этой реакции при 145 °С и 1,50 МПа.

Решение. По уравнению (426) определим нормальное химическое сродство рассматриваемой реакции при указанных условиях. Для этого из [2, табл. 44] и Приложения 1.5 выпишем значения $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ и $S_{i, 298}^\circ$:

Вещество, i	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ i 298° кДж/моль	$S_{i, 298}^\circ$ Дж/(моль · К)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH (г.)}$	—96,36	315,60
$\text{C}_6\text{H}_{11} \text{ (г.)}$	—294,55	327,69
$\text{H}_2 \text{ (г.)}$	0 00	130,52

Исходя из этих данных, имеем:

$$\Delta H_p^\circ = -294,55 - (-96,36) = -198,19 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta S_p^\circ = 327,69 - (315,60 + 3 \cdot 130,52) = -379,47 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)}.$$

Подставив полученные значения в формулу (426), находим:

$$\Delta G_{p,T}^\circ = -198,19 \cdot 10^3 - 418 (-379,47) =$$

$$= -39,57 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб}.$$

Далее, воспользовавшись формулой (44а), рассчитываем значение термодинамической константы химического равновесия K_a рассматриваемой реакции:

$$K_a = \exp [39,57 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 418)] = 8,814 \cdot 10^4.$$

Для определения значений K_p , K_x и K_c воспользуемся соотношениями (45):

$$K_p = 8,814 \cdot 10^4 \cdot 101 \, 325^{-3} = 8,473 \cdot 10^{-11};$$

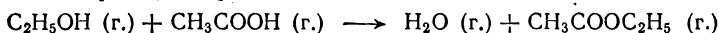
$$K_x = 8,814 \cdot 10^4 (101 \, 325 / 1 \, 500 \, 000)^{-3} = 2,860 \cdot 10^8;$$

$$K_c = 8,814 \cdot 10^4 [101 \, 325 / (8,314 \cdot 418)]^{-3} = 3,556.$$

Здесь $-3 = \Delta n = 1$ моль $C_6H_{11}OH$ (г.) —

[1 моль C_6H_5OH (г.) + 3 моль H_2 (г.)].

Пример 3. Термодинамическая константа химического равновесия реакции образования этилацетата:



при 300 °С равна 9,00, а при 150 °С 30,0.

Каково значение термодинамической константы химического равновесия этой реакции при 200 °С?

Решение. Воспользуемся формулой (46), по которой вначале определяем ΔH_p° :

$$\Delta H_p^\circ = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_a''}{K_a'} =$$

$$= \frac{8,314 \cdot 423 \cdot 573}{573 - 423} \ln \frac{9,00}{30,0} = -16,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб}.$$

Здесь $K_a' = 30,0$ и $K_a'' = 9,00$ — значения термодинамической константы химического равновесия рассматриваемой реакции при $T_1 = 150$ °С (423 К) и $T_2 = 300$ °С (573 К).

После этого решаем выражение (46) относительно K_a'' , которую теперь принимаем за искомую константу

химического равновесия рассматриваемой реакции при 200 °С (473 К):

$$K_a'' = \exp \left[\frac{\Delta H_p^\circ (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} + \ln K_a' \right] = \\ = \exp \left[\frac{-16,2 \cdot 10^3 (473 - 423)}{8,314 \cdot 423 \cdot 473} + \ln 30,0 \right] = \exp 2,91 = 18,4.$$

Пример 4. Контактные газы производства формальдегида окислением метанола по реакции:



на выходе из реактора имеют следующий состав [(% (об.))]: N_2 —49; HCHO —25; H_2O —25; CH_3OH —8,0 и O_2 —2,0. Выясните, прореагировала ли система до равновесия за период пребывания ее в реакторе, если температура в аппарате 600 °С и давление 0,12 МПа.

Решение: Здесь достаточно по формуле (41) рассчитать химическое сродство вышедшей из реактора газовой смеси. Вначале определим нормальное химическое сродство $\Delta G_{p,T}^\circ$ рассматриваемой системы, воспользовавшись для этого формулой (426). Необходимые для расчета данные возьмем из [2, табл. 44]:

Вещество, i	$\Delta H_{\text{обр } i}^\circ$ 298, кДж/моль	S_i° 298, Дж/(моль·К)
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.})$	—201,00	239,76
$\text{O}_2 (\text{г.})$	0,00	205,04
$\text{HCHO} (\text{г.})$	—115,90	218,78
$\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$	—241,81	188,72

И далее:

$$\Delta H_p^\circ = 2(-115,90) + 2(-241,81) - 2 \cdot 201,00 = \\ = -313,42 \text{ кДж/проб}; \\ \Delta S_p^\circ = 2 \cdot 218,78 + 2 \cdot 188,72 - (2 \cdot 239,76 + 205,04) = \\ = 130,44 \text{ Дж/(К} \cdot \text{проб)}.$$

Подставив полученные значения в формулу (426), получим:

$$\Delta G_{p,T}^\circ = -313,42 \cdot 10^3 - 873 \cdot 130,44 = -427,29 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб}.$$

Далее необходимо выразить состав системы в единицах нормализованного давления. Для этого вна-

чале определим парциальные давления компонентов системы (по закону Дальтона):

$$P_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 0,08 \cdot 120\,000 = 9600 \text{ Па};$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,02 \cdot 120\,000 = 2400 \text{ Па};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P(\text{HCHO}) = 0,25 \cdot 120\,000 = 30\,000 \text{ Па}.$$

После этого, воспользовавшись формулой $a_i = P_i/101\,325$, определим искомые величины:

$$a_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 9600/101\,325 = 0,095;$$

$$a_{\text{O}_2} = 2400/101\,325 = 0,024;$$

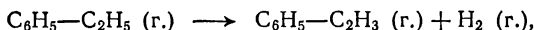
$$a_{\text{H}_2\text{O}} = a(\text{HCHO}) = 30\,000/101\,325 = 0,30.$$

Подставив результаты расчетов ($\Delta G_{p,T}^\circ$ и a_i) в формулу (41), окончательно получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_{p,T} &= -427,29 \cdot 10^3 + 8,314 \cdot 873 \ln \frac{0,30^2 \cdot 0,30^2}{0,095^2 \cdot 0,024} = \\ &= -401,00 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб}. \end{aligned}$$

Итак, система далека от состояния равновесия — реакция не доведена до конца (до установления равновесия в системе).

Пример 5. Определите максимальный выход продукта в процессе получения стирола по реакции:



проводимой при 590°C и $0,12 \text{ МПа}$, если этилбензол поступает в реактор в смеси с водяным паром в объемном отношении 1/18.

Решение. Вначале определим термодинамическую константу химического равновесия рассматриваемой реакции. Для этого из [2, табл. 44] выпишем значения $\Delta H_{\text{обр } i, 298}^\circ$ и $S_{i, 298}^\circ$ компонентов системы, по которым определим значение $\Delta G_{p,T}^\circ$:

Вещество, i	$\Delta H_{i, \text{обр } 298}^\circ$ кДж/моль	$S_{i, 298}^\circ$ Дж/(моль·К)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (г.)}$	29,79	360,45
$\text{H}_2 \text{ (г.)}$	0,00	130,52
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3 \text{ (г.)}$	147,36	345,10

По ним находим:

$$\Delta H_p^\circ = 147,36 - 29,79 = 117,57 \text{ кДж/проб};$$

$$\Delta S_p^\circ = 345,10 + 130,52 - 360,45 = 115,17 \text{ кДж/(К · проб)}.$$

Подставив полученные значения в формулу (426), получим:

$$\Delta G_{p,T}^{\circ} = 117,57 \cdot 10^3 - 863 \cdot 115,17 = 18,18 \cdot 10^3 \text{ Дж/проб.}$$

Отсюда, воспользовавшись формулой (44а), рассчитываем значение термодинамической константы химического равновесия системы:

$$K_a = \exp [- 18,18 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 863)] = 7,94 \cdot 10^{-2}.$$

Воспользовавшись формулой (45), рассчитываем значение K_x :

$$K_x = 7,94 \cdot 10^{-2} (101\,325/120\,000) = 6,70 \cdot 10^{-2}.$$

Теперь выразим состав системы в молярных долях и мысленно проследим за его изменением в ходе рассматриваемого процесса. В начальный момент молярная доля этилбензола в системе равна: $x_{эб}^0 = 1/19 = 0,053$; водорода — $x_{в}^0 = 0$ и стирола — $x_{с}^0 = 0$; остальное — вода (пар) с $x_{п} = 18/19 = 0,947$. Предположим, что в качестве образца взят некоторый объем системы, в котором числа моль n_i компонентов i соответствуют (равны) их молярным долям. Тогда имеем: для этилбензола $n_{эб}^0 = x_{эб}^0 = 0,053$; для воды $n_{п}^0 = x_{п}^0 = 0,947$; для водорода и стирола $n_{в}^0 = n_{с}^0 = 0$. Допустим, что в результате реакции количество этилбензола в рассматриваемом объеме уменьшилось на x моль. Тогда количества стирола и водорода, согласно стехиометрическому уравнению реакции, увеличатся на x моль. В результате в рассматриваемом объеме системы будет находиться: этилбензола — $(x_{эб}^0 - x)$ моль; стирола и водорода — по x моль, а воды $x_{п}$ моль.

Суммарное количество веществ в прореагировавшей системе равно:

$$\sum n = (x_{эб}^0 - x) + x + x + x_{п}^0 = x_{эб}^0 + x_{п}^0 + x = (1 + x) \text{ моль.}$$

Отсюда молярные доли реагирующих компонентов системы будут иметь следующие значения: для этилбензола — $(x_{эб}^0 - x)/(1 + x)$; для водорода и стирола — по $x/(1 + x)$. С учетом полученных резуль-

татов, уравнение закона действия масс для рассматриваемой системы можно записать в форме:

$$K_x = x'_B x'_C / x'_{\Sigma B} = x^2 / [(1+x)(x_{\Sigma B}^0 - x)],$$

где x'_B , x'_C и $x'_{\Sigma B}$ — равновесные молярные доли водорода, стирола и этилбензола в системе.

Преобразование полученного выражения в форму квадратного уравнения стандартного вида приводит к выражению:

$$(K_x + 1)x^2 + K_x(1 + x_{\Sigma B}^0)x - K_x x_{\Sigma B}^0 = 0.$$

Подставив числовые значения K_x и $x_{\Sigma B}^0$ в последнее уравнение и решив его по соответствующему алгоритму, получаем:

$$x_{1,2} = -0,063/(2 \cdot 1,067) \pm \sqrt{[0,063/(2 \cdot 1,067)]^2 + 0,00355/1,067}.$$

Откуда $x_1 = -9,46 \cdot 10^{-2}$; $x_2 = 3,52 \cdot 10^{-2}$.

Корень x_1 явно не имеет физического смысла, следовательно, в данной задаче $x = x_2 = 0,035$. Это составляет относительно исходного содержания этилбензола в реакционной смеси $\approx 0,035 \cdot 100/0,053 = 52\%$, выход стирола в рассматриваемой реакции может достигнуть 52% от расхода этилбензола.

Хотя алгоритм решения квадратного уравнения достаточно прост, однако при выполнении математических операций над малыми и иррациональными числами удобнее воспользоваться ЭВМ, например, ПМК.

Программа. Уравнение: $ax_2 + bx + c = 0$:

ИПС	ИПА	÷	П9	ИПВ	/-/	ИПА	2	×	÷
П8	Fx ²	-	/-/	F√	ИП8	Fx < 0	21	XV	-
0	+	П1	ИП9	XV	÷	П2	С/П		

Ввод: $a = PA$; $b = PB$; $c = PC$.

Вывод результатов (после нажатия на клавиши В/О и С/П): $x_1 = P1$; $x_2 = P2 = PX$.

В случаях, когда преобразование уравнения закона действия масс приводит к степенному уравнению вида $x^3 + ax^2 + bx + c = 0$, как, например, при решении задач 29 и 30 и им подобных, вычислить значение x без помощи ЭВМ практически невозможно. Для решения такого уравнения на ПМК используется следующая программа.

Программа. Уравнение: $x^3 + ax^2 + bx + c = 0$:

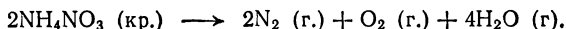
ПО	0	П2	П3	ИПО	Сх	ХУ	FBx	↑	↑
ИПА	+	П9	×	ИПВ	+	П8	×	ИПС	+
$F_x < 0$	26	F,	ИПО	+	↑	F,	ИПО	2	÷
ПО	—	П1	—	$F_x = 0$	07	ИП9	/—/	2	÷
П7	F_x^2	ИП8	—	$F\sqrt{}$	П6	ИП7	+	П2	ИП7
ИП6	—	П3	С/П						

Ввод: $a = PA$; $b = PB$; $c = PC$ и $x_0 = K + 1 = PX$, где K — модуль константы решаемого уравнения с максимальным числовым значением ($|a|$ или $|b|$ или $|c|$).

Вывод результатов (после нажатия на клавиши $\boxed{B/O}$ и $\boxed{C/\Pi}$): $x_1 = P1$; $x_2 = P2$; $x_3 = P3$. Продолжительность счета $> 3,5$ мин.

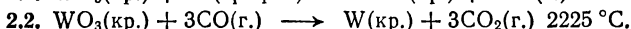
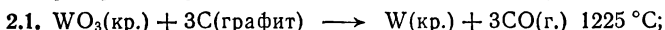
Задачи и упражнения

1. Нитрат аммония при нагревании разлагается по реакции:

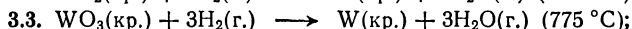


Устойчив ли нитрат аммония при нормальных условиях?

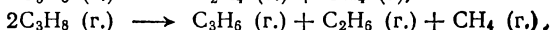
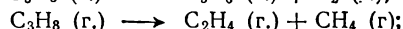
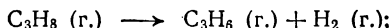
2. Проверьте термодинамическую возможность реакций:



3. Многие цветные и редкие металлы получают восстановлением их из оксидов газообразным водородом. Можно ли получать таким способом Zn, Ti, W, Ca по реакциям:



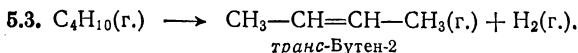
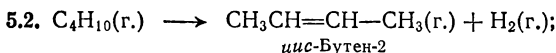
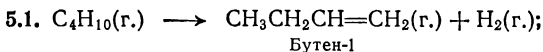
4. При пиролизе пропана при 800—850 °C протекают следующие первичные реакции:



Какая из них наиболее термодинамически вероятна?

Ответ: последняя.

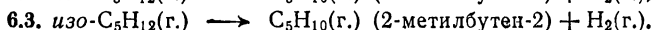
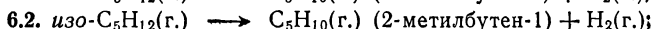
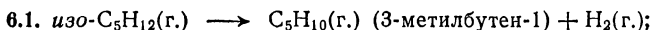
5. При получении бутилена дегидрированием нормального бутана при 530—600 °C происходят следующие первичные реакции:



Какая из них наиболее термодинамически вероятна?

Ответ: 5.3.

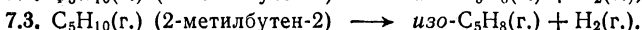
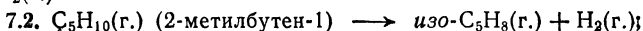
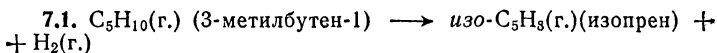
6. Первая стадия производства изопрена дегидрированием изопентана при 550—560 °С протекает по реакциям:



Какая из этих реакций наиболее термодинамически вероятна?

Ответ: 6.3.

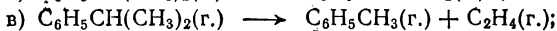
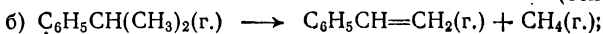
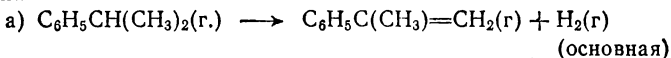
7. Вторая стадия производства изопрена дегидрированием изопентана протекает при 580—600 °С по реакциям:



Какая из этих реакций наиболее термодинамически вероятна?

Ответ: 7.1.

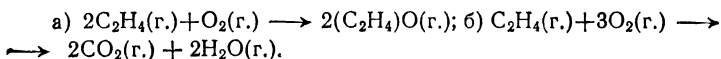
8. α -Метилстирол получают дегидрированием изопропилбензола при 550—580 °С, при этом одновременно протекают реакции:



Какая из этих реакций наиболее термодинамически вероятна?

Ответ: б.

9. При синтезе этиленоксида прямым окислением этилена, проводимом на серебряном катализаторе при 250—280 °С и 1,50 МПа, одновременно протекают реакции:



Какая из этих реакций наиболее термодинамически вероятна?

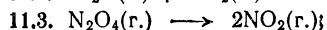
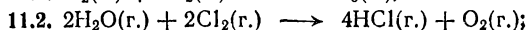
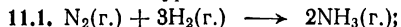
Ответ: б.

10. В контактном аппарате производства азотной кислоты из аммиака при 800—900 °С возможны следующие реакции:



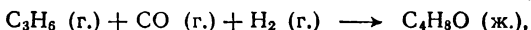
Какая из этих реакций имеет наибольшие термодинамические возможности и как можно (изменяя P и T) способствовать протеканию основной реакции?

11. Запишите уравнения закона действия масс для реакций:



- 11.4. $4\text{NH}_3(\text{г.}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) \longrightarrow 4\text{NO}(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$;
 11.5. $\text{NaCl}(\text{п.}) + \text{AgNO}_3(\text{п.}) \longrightarrow \text{NaNO}_3(\text{п.}) + \text{AgCl}(\text{кр.})$;
 11.6. $\text{Zn}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{п.}) \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{п.}) + \text{H}_2(\text{г.})$;
 11.7. $\text{SrCl}_2(\text{п.}) + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{п.}) \longrightarrow \text{SrC}_2\text{O}_4(\text{кр.}) + 2\text{NH}_4\text{Cl}(\text{п.})$;
 11.8. $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{п.}) + 2\text{AgNO}_3(\text{п.}) \longrightarrow 2\text{KNO}_3(\text{п.}) + \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{кр.})$;
 11.9. $\text{ClO}_3(\text{кр.}) \longrightarrow 2\text{KCl}(\text{кр.}) + 3\text{O}_2(\text{г.})$;
 11.10. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{п.}) + 2\text{NH}_4\text{CNS}(\text{п.}) \longrightarrow \text{Hg}_2(\text{CNS})_2(\text{кр.}) + 2\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{п.})$.

12. Производство масляного альдегида основано на реакции:

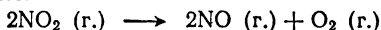


проводимой при 160°C и 20 МПа.

Определите константы равновесия этой реакции K_a , K_p , K_c , K_x .

Ответы: $0,5534$; $5,320 \cdot 10^{-16}$; $2,482 \cdot 10^{-5}$; $4,256 \cdot 10^6$.

13. В системе:



при 500°C и 0,1 МПа установился следующий равновесный состав (в моль/л): NO_2 —10,3; NO —2,2 и O_2 —0,6.

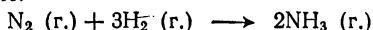
Рассчитайте значения K_c , K_p , K_x и K_a системы в указанных условиях. Как изменятся концентрации компонентов, если:

а) понизить температуру системы;

б) понизить давление системы?

Ответы: $3,23 \cdot 10^4$; $2,07 \cdot 10^8$; $2,07 \cdot 10^3$; $2,05 \cdot 10^3$.

14. В системе:



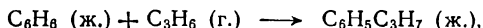
при 700°C и 30,0 МПа установился следующий равновесный состав (в моль/л): N_2 —0,3; H_2 —0,9; NH_3 —0,4.

Рассчитайте значения K_c , K_p , K_x и K_a этой системы в указанных условиях. Как изменится состав системы, если:

а) понизить ее температуру; б) повысить ее давление;
 в) ввести в нее некоторое количество водорода?

Ответы: $7,31 \cdot 10^{-7}$; $1,12 \cdot 10^{-14}$; $1,12 \cdot 10^{-4}$; $1,15 \cdot 10^{-4}$.

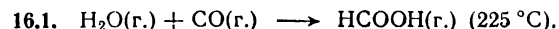
15. Изопропилбензол (кумол) для совместного производства фенола и ацетона получают по реакции:



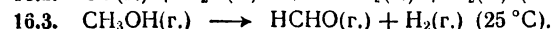
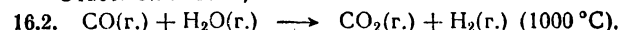
проводимой при 85°C и 0,5 МПа на AlCl_3 в присутствии 2-кратного избытка бензола.

Определите термодинамическую константу химического равновесия этой реакции и запишите уравнение закона действия масс с K_p .

16. По термодинамическим характеристикам определите термодинамическую константу химического равновесия реакции:

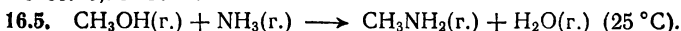


Ответ: $3,92 \cdot 10^{-5}$;

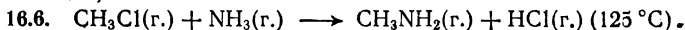




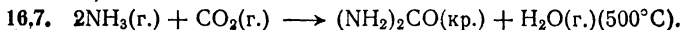
Ответ: $3,74 \cdot 10^{-3}$.



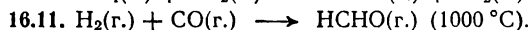
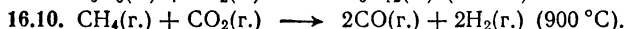
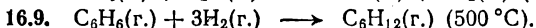
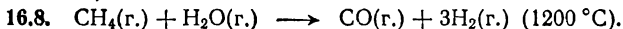
Ответ: $1,20 \cdot 10^3$.



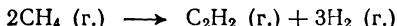
Ответ: $7,77 \cdot 10^{-3}$.



Ответ: $1,21 \cdot 10^{-10}$.



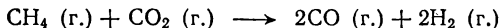
17. Константа химического равновесия K_a реакции:



при 1500 °C равна 1,49. Определите константу химического равновесия K_a этой реакции при 2000 °C.

Ответ: 410.

18. Определите, при какой температуре константа химического равновесия K_a реакции:



будет равна единице.

Ответ: 957,75 K.

19. По нижеприведенной зависимости константы химического равновесия от температуры определите:

а) тип реакции (самопроизвольная, несамопроизвольная, экзо- или эндотермическая); б) константы химического равновесия K_p и K_x при заданных условиях:

19.1. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.})$ при 300 °C и 8 МПа; $\lg K_a = 1200/T - 1,40$;

19.2. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г.})$ при 300 °C и 8 МПа; $\lg K_a = 2049/T - 3,648 \lg T + 2,940$;

19.3. $\text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г.})$ при 400 °C и 30 МПа; $\lg K_a = 3886/T - 8,142 \lg T + 10,826$;

19.4. $\text{CO}(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{COCl}_2(\text{г.})$ при 300 °C и 0,2 МПа; $\lg K_a = 5835/T + 0,206 \lg T - 8,032$;

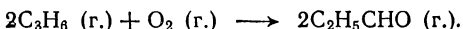
19.5. $\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$ при 450 °C и 32 МПа; $\lg K_a = 4189/T - 6,028 \lg T + 6,491$;

19.6. $2\text{CO}(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{г.})$ при 300 °C и 85 МПа; $\lg K_a = 10050/T - 11,614 \lg T + 11,600$.

20. При производстве акролена окислением пропилена при 350—400 °C на медном катализаторе наряду с основной реакцией:

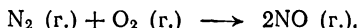


протекают побочные реакции:



Как, изменяя P и T , можно улучшить условия протекания основной реакции?

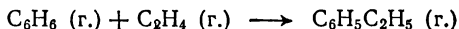
21. Связанный азот можно получать прямым окислением азота в плазме электрической дуги при $3000\text{--}4000^\circ\text{C}$ по реакции:



Выясните, как влияют температура и давление на химическое равновесие этой реакции.

22. Степень конверсии этилбензола в стирол при $0,1\text{ МПа}$ и 600°C составляет $\approx 40\%$, а при 10-кратном разбавлении реакционной массы водяным паром она достигает $\approx 80\%$. Аналогична и реакция дегидрирования бутилена в бутадиен. Дайте объяснение этим явлениям.

23. Термодинамические константы химического равновесия реакции:

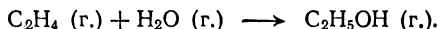


при $0, 200$ и 500°C равны $6 \cdot 10^{11}$; $2,2 \cdot 10^4$ и $1,9$.

К какому типу относится эта реакция: экзо- или эндотермическому? В каких условиях выгоднее проводить этот процесс? По приведенным данным определите тепловой эффект этой реакции.

Ответ: $Q_{\text{ср}} = -93,2\text{ кДж/проб.}$

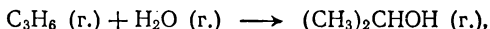
24*. Прямой синтез этанола из этилена протекает по реакции:



Рассчитайте максимально возможный выход этанола при 290°C и 7 МПа , если исходная смесь C_2H_4 и H_2O поступает в реактор в объемном отношении $0,6/1$.

Ответ: $13,1\%$ по C_2H_4 .

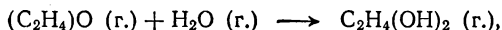
25*. Определите максимально возможный выход изопропилового спирта по реакции:



проводимой при 240°C и 25 МПа , если молярное отношение воды и пропилена в исходной смеси равно $10/1$.

Ответ: 46% по пропилену.

26*. Этиленгликоль получают по реакции:



проводимой при 200°C в присутствии 15-кратного избытка воды (пар). Определите максимальный коэффициент превращения этилена в этиленгликоль.

Ответ: 100% .

27*. Одним из промышленных способов получения бензола является каталитическое деметилирование толуола в присутствии водорода:



Сколько бензола (в кг) максимально может быть получено из 460 кг толуола, если процесс вести на оксиде алюминия при 700 °С и стехиометрическом соотношении компонентов исходной смеси?

Ответ: 434 кг.

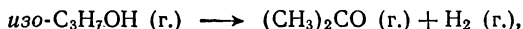
28*. Константа химического равновесия K_a реакции дегидрирования этилового спирта:



при 300 °С равна 0,45. Рассчитайте максимальный выход ацетальдегида при давлении в аппарате, равном 0,23 МПа. Как изменится выход продукта, если давление в аппарате понизить?

Ответ: 35,7 %.

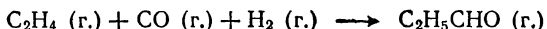
29*. Константа химического равновесия K_a реакции



на которой основан один из способов производства ацетона, при 327 °С и 0,15 МПа равна 17,6. Определите максимальный выход ацетона при этих условиях. Как отразится на выходе продукта повышение давления?

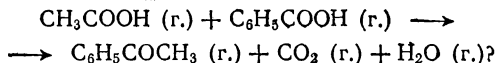
Ответ: 92,8 %.

30. Константа химического равновесия K_a реакции гидроформилирования:



при 150 °С равна $1,9 \cdot 10^5$. Рассчитайте максимальный выход пропинового альдегида относительно израсходованного этилена, если процесс вести при 23 МПа.

31*. Какое количество ацетофенона максимально может быть получено при 450 °С пропусканием через слой катализатора газообразной смеси 30 кг уксусной кислоты с 61 кг бензойной кислоты, если реакция идет по уравнению:



32*. Константа химического равновесия K_a реакции:



при 1500 К равна 33,4. Определите направление процесса и парциальное давление компонентов системы в конце процесса, если в начале реакции их значения следующие (МПа):

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	0,07	0,05	0,03	0,02	0,06	0,15	0,20	0,30	0,50	0,10	0,20
$P_{\text{C}_2\text{H}_4}$	0,02	0,01	0,02	0,03	0,04	0,30	0,15	0,10	0,25	0,50	0,30
P_{H_2}	0,02	0,02	0,01	0,03	0,04	0,15	0,15	0,10	0,50	0,05	0,30

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

III. 1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

[1, стр. 153—168]

Особенность химических процессов — их исключительная сложность: в реагирующей системе одновременно протекает множество взаимосвязанных химических и физических превращений. Совокупность этих превращений называется *механизмом реакции*, а каждое превращение в отдельности — *стадией процесса*. Сложность химического процесса состоит в том, что скорость * каждой из его стадий контролируется закономерностями, относящимися лишь к данной стадии процесса. Вследствие этого результат химического процесса определяется не только законами химической термодинамики, но также механизмом и скоростью процесса, являющимися предметами изучения химической кинетики.

Механизм реакции зависит в основном от природы системы и в ходе всего процесса остается неизменным. Присутствие катализатора или источника излучения влияет на механизм реакции, однако определенных закономерностей здесь пока не обнаружено. Поэтому каждый конкретный случай рассматривается отдельно.

Скорость реакции зависит от природы системы, концентрации ее компонентов, присутствия в системе катализаторов или ингибиторов, а также от температуры и давления системы. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается *основным законом кинетики*:

* Скоростью реакции называется убыль концентрации исходных веществ или приращение концентрации продуктов реакции за единичный промежуток времени: $w = -dc_{исх}/dt = dc_{прод}/dt$.

скорость w реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций c_i реагирующих веществ i , возведенных в соответствующие степени n_i .

Для произвольной реакции:



эту зависимость можно выразить в общем виде кинетическим уравнением реакции:

$$w = k c_A^{n_1} c_B^{n_2} \dots \quad (47)$$

Показатель степени n_i в кинетическом уравнении называется *порядком реакции по соответствующему компоненту i* . Значения n_i зависят от природы реагирующих веществ и в течение всего процесса остаются постоянными. Сумма порядков реакции по компонентам называется *кинетическим порядком реакции* ($n_p = \sum n_i$). Порядок реакции может принимать любые положительные значения в интервале от нуля до трех (в том числе и дробные): $0 \leq n_p \leq 3$.

Обычно целочисленное значение порядка реакции — привилегия элементарных* реакций. Однако известны случаи, когда порядок сложной реакции имеет целочисленное значение, причем процесс обладает такими же кинетическими свойствами, что и элементарная реакция с соответствующим значением порядка. В связи с этим химические реакции бывают:

первого порядка — $n_p = 1$ (разложение, окисление на воздухе, гидролиз при избытке воды, многие гетерогенные процессы, радиоактивный распад и т. п.);

второго порядка — $n_p = 2$ (встречаются не часто, например: $2\text{NO} (\text{г.}) + \text{O}_2 (\text{г.}) \longrightarrow 2\text{NO}_2 (\text{г.})$; $2\text{HI} (\text{г.}) \longrightarrow \text{H}_2 (\text{г.}) + \text{I}_2 (\text{г.})$);

третьего порядка — $n_p = 3$ (исключительно редкое явление).

Коэффициент k в кинетическом уравнении реакции называется *константой скорости реакции*. Он выражает значение скорости реакции при стандартных значениях концентраций реагирующих веществ ($c_i = 1$) и зависит от природы реагентов и среды, присутствия катализаторов или ингибиторов, а также от температуры системы.

* Элементарными называются одностадийные реакции.

Решая кинетические уравнения реакций первого и второго порядков относительно константы скорости реакции, имеем:

$$k_I = \ln \left(\frac{a}{c_\tau} \right) / \tau \quad (48); \quad k_{II} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{a} \right), \quad (48a)$$

где a — исходная концентрация реагирующих веществ; c_τ — концентрация реагирующих веществ к моменту времени τ ; k_I и k_{II} — константы скорости реакций первого и второго порядков.

Выражения (48) и (48a) позволяют рассчитывать константу скорости реакции и идентифицировать принадлежность реакции к первому или второму порядку.

Константу скорости реакции первого порядка можно также определить и по *периоду полураспада* ($\tau_{1/2}$):

$$k_I = \ln 2 / \tau_{1/2} = 0,693 / \tau_{1/2}, \quad (49)$$

где $\tau_{1/2}$ — время, за которое прореагирует половина исходного количества вещества.

Эмпирическая зависимость константы скорости гомогенной реакции от температуры выражается *приближенным правилом Вант-Гоффа*:

$$k_2/k_1 = a'^{(0,1 \Delta T)}, \quad (50)$$

где a' — температурный коэффициент скорости реакции; k_2 и k_1 — значения константы скорости реакции при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$ — изменение температуры.

Более точно зависимость константы скорости реакции от температуры выражается *уравнением Аррениуса*:

$$k = A \exp (-E/RT), \quad (51)$$

где A — постоянная Аррениуса; выражает относительное число эффективных столкновений молекул реагирующих веществ; E — энергия активации; выражает значение энергии, необходимой для перевода молекул реагирующих веществ из устойчивого в реакционноспособное состояние, значения E и A определяются природой реагентов и среды, в том числе — присутствием примесей.

Решая выражение (51) относительно E , получаем формулу для расчета значения энергии активации реакции по двум известным значениям константы скорости k_1 и k_2 реакции для температур T_1 и T_2 :

$$E = \frac{RT_2T_1}{\Delta T} \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right). \quad (52)$$

В условиях производства в реагирующей системе наряду с основной реакцией протекают реакции, приводящие к расходованию начальных веществ, но не дающие целевых продуктов. В таких случаях вводится понятие *селективность процесса* $S_{\text{пр}}$, под которой подразумевается отношение массы $m_{\text{ц}}$ целевого продукта к сумме масс $\sum m_{\text{ц+п}}$ всех продуктов реакции, включая и побочные:

$$S_{\text{пр}} = m_{\text{ц}} / \sum m_{\text{ц+п}}. \quad (53)$$

Пример 1. Установлено, что реакция:



первого порядка и при 450°C ее константа скорости равна $3,10 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, за которое прореагирует половина исходного количества дихлорэтана. Сколько времени понадобится, чтобы дихлорэтан прореагировал на 90 %?

Решение. Первый вопрос задачи требует определения периода полураспада дихлорэтана. Решаем по уравнению (49):

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / k_I = \ln 2 / (3,10 \cdot 10^{-3}) = 223 \text{ с} = 3,72 \text{ мин.}$$

На второй вопрос ответ находим по уравнению (48). Для этого принимаем исходное количество дихлорэтана за 100 единиц (массы, количества вещества, концентрации и т. п.). Тогда оставшееся количество дихлорэтана будет составлять $100 - 90 = 10$ единиц. Подставив данные в выражение (48), получим ответ на второй вопрос:

$$\tau = \ln (a/c_\tau) / k_I = \ln (100/10) / (3,10 \cdot 10^{-3}) = 742 \text{ с} = 12,4 \text{ мин.}$$

Пример 2. Гидролиз бутилацетата в щелочной среде — реакция второго порядка. За сколько времени прореагирует 70 % эфира, если исходные концентрации эфира и NaOH одинаковы и равны 0,05 M, а константа скорости этой реакции равна 3,93 л/(моль·мин)?

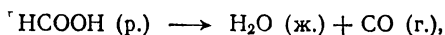
Решение. Условие задачи позволяет использовать для решения уравнение (48а). Рассчитаем значение концентрации эфира (и щелочи) в заданный момент времени:

$$c_\tau = 0,05 (100 - 70) / 100 = 0,015 M.$$

Подставив соответствующие значения в выражение (48а), получаем:

$$\tau = (1/k) (1/c_{\tau} - 1/a) = (1/3,93) (1/0,015 - 1/0,05) = 11,9 \text{ мин.}$$

Пример 3. В присутствии концентрированной серной кислоты муравьиная кислота разлагается с образованием оксида углерода (II):



чем пользуются для получения чистого СО в лаборатории. По нижеприведенным результатам наблюдения за разложением муравьиной кислоты определите порядок и константу скорости этой реакции:

Замер	1	2	3	4	5	6	7	8
Время, мин	1	2	4	8	16	32	64	∞
$V_{\text{СО}} \cdot 10^6, (\text{н})\text{м}^3$	49	92	188	345	655	1055	1580	2000

Решение. Чтобы ответить на вопросы задачи, достаточно подставить данные в соответствующее кинетическое уравнение реакции. Если полученные результаты расчетов будут совпадать в пределах допустимой погрешности, то это будет указывать на правильность выбора уравнения. Тогда порядок рассматриваемой реакции будет соответствовать порядку этого уравнения, а константа ее скорости будет равна среднеарифметической констант скорости реакции, полученных с помощью выбранного уравнения. Испытаем для нашего случая уравнение (48) реакции первого порядка, подставляя в него вместо значений концентраций муравьиной кислоты значения разности объемов ($V_{\infty} - V_{\tau}$), выделяющегося при реакции СО, так как V_{τ} пропорционален концентрации образовавшегося при реакции вещества. Тогда:

$$k_1 = \ln (2000/1951)/1 = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_2 = \ln (2000/1908)/2 = 2,35 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_3 = \ln (2000/1812)/4 = 2,47 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_4 = \ln (2000/1655)/8 = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1} \quad \text{и т. д.}$$

Сходимость результатов расчетов достаточно хорошая. Для сравнения испытайте уравнение (48а). Здесь Вы обнаружите совершенно иную картину.

Итак, рассматриваемая реакция — первого порядка, а ее константа скорости в среднем равна $(2,48 \pm$

$+ 2,35 + 2,47 + 2,37) \cdot 10^{-2}/4 = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Чтобы получить более точный результат, следует преобразовать уравнение (48), сообщив ему форму линейного уравнения:

$$\tau = (\ln a)/k_l - (1/k_l) \ln c_\tau = A + B \ln c_\tau$$

и по графику зависимости $\tau = f(\ln c_\tau)$ получить значение константы скорости реакции. Оно будет определяться коэффициентом угла наклона полученного графика: $k_l = -1/B$.

Чтобы знать точное значение константы скорости реакции, можно воспользоваться ЭВМ, например, ПМК. Однако для этого необходимо быть уверенным, что рассматриваемая реакция — первого порядка.

Программа. Константа скорости реакции первого порядка.

П0	П7	0	П3	П5	П6	П8	ИП7	ИП0	—
1	+	С/П	Fln	П4	ИП8	+	П8	ИП4	Fx ¹
ИП5	+	П5	С/П	П2	ИП6	+	П6	ИП4	ИП2
×	ИП3	+	П3	FL0	07	ИП8	Fx ²	ИП5	ИП7
×	—	ИП3	ИП7	×	ИП6	ИП8	×	—	÷
П1	С/П								

Инструкция.

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	N	Набрать "N", наж. B/O и C/П	"N"	"1"
2 ₁	c ₁	Набр. "c ₁ ", наж. C/П	"c ₁ "	"B"
3 ₁	τ ₁	Набр. "τ ₁ ", наж. C/П	"τ ₁ "	"2"

Далее повторять пп. 2 и 3 с c_i и τ_i до c_N и τ_N в соответствии с сигналами i = 2, i = 3 и т. д. до i = N, выходящими на дисплей после каждого ввода τ_i.

Ввод c_i и τ_i производить строго в возрастающей последовательности значений τ_i.

Вывод результатов (после ввода τ_N): k_l = PX = P1.

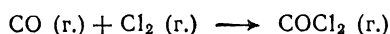
Примечание. «B» — произвольное число.

В рассматриваемом примере:

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	7	Набр. "7", наж. $\boxed{В/О}$ и $\boxed{С/П}$	"7"	"1"
2 ₁	1951	Набр. "1951", наж. $\boxed{С/П}$	"1951"	"В"
3 ₁	1	Набр. "1", наж. $\boxed{С/П}$	"1"	"2"
2 ₂	1908	Набр. "1908", наж. $\boxed{С/П}$	"1908"	"В"
8 ₂	2	Набр. "2", наж. $\boxed{С/П}$	"2"	"3"
2 ₃	1812	Набр. "1812", наж. $\boxed{С/П}$	"1812"	"В"
3 ₃	4	Набр. "4", наж. $\boxed{С/П}$	"4"	"4"
2 ₄	1655	Набр. "1655", наж. $\boxed{С/П}$	"1655"	"В"
8 ₄	8	Набр. "8", наж. $\boxed{С/П}$	"8"	"5"
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
3 ₇	64	Набр. "64", наж. $\boxed{С/П}$	"64"	"2,42769, · 10 ⁻² "

Произведя соответствующее приближение, имеем: $k_1 = 2,43 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Пример 4. Константа скорости реакции



при 349 °С равна 3,81 ед., а при 395 °С — 15,5 ед. Вычислите температурный коэффициент скорости и энергию активации этой реакции. Какова константа скорости этой реакции при 450 °С?

Решение: Температурный коэффициент скорости реакции определяем по формуле (50), преобразуя ее к виду:

$$a' = \exp [10 \ln (k_2/k_1)/(T_2 - T_1)],$$

где k_2 и k_1 — значения константы скорости рассматриваемой реакции при температурах T_2 и T_1 .

Подставляя данные, получим:

$$a' = \exp [10 \ln (15,5/3,81)/(668 - 622)] = 1,36.$$

Энергию активации вычисляем по уравнению (52):

$$E = 8,314 \cdot 622 \cdot 668 \ln (15,5/3,81)/(668 - 622) = 104,40 \text{ кДж/проб.}$$

Для ответа на последний вопрос задачи можно использовать как выражение (50), так и выражение (51). Из выражения (50) следует:

$$k_x = k_1 a'^{[0,1 \cdot (T_x - T_1)]},$$

где k_x — искомая константа скорости реакции при заданной температуре T_x .

Подставив сюда соответствующие значения, получаем:

$$k_x = 15,5 \cdot 1,36^{0,1 \cdot (723 - 668)} = 84,1 \text{ ед.}$$

Для расчета по выражению (51) придадим ему удобную форму:

$$k_x = k_1 \exp [E (T_x - T_1)/(RT_x T_1)].$$

Подставив сюда соответствующие данные, получаем:

$$k_x = 15,5 \exp [104\,400 (723 - 668)/(8,314 \cdot 723 \cdot 668)] = 64,8 \text{ ед.}$$

Результаты расчетов сильно отличаются. Это объясняется значительной приближенностью формулы (50). Поэтому, несмотря на сложность выражения (51), в ответственных случаях следует пользоваться им.

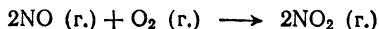
Пример 5. При производстве акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена, на 1 кг израсходованного пропилена получают 0,87 кг акрилонитрила, 0,20 кг ацетонитрила и 0,105 кг циановодорода. Какова селективность данного процесса по акрилонитрилу?

Решение. Искомую величину рассчитываем по формуле (53):

$$S_{\text{пр}} = 0,87/(0,87 + 0,20 + 0,105) = 0,87/1,175 = 0,74 = 74 \text{ \%}.$$

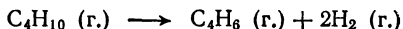
Задачи и упражнения

1. Скорость гомогенной реакции:



описывается уравнением: $w = kP_{\text{NO}}P_{\text{O}_2}$. Укажите кинетический порядок этой реакции и опишите зависимость выхода продукта от температуры и давления системы.

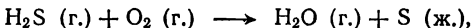
2. Скорость процесса одностадийного каталитического дегидрирования нормального бутана по реакции:



подчиняется уравнению: $w = kP_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$.

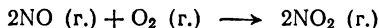
Как влияет на выход продукта 20-кратное разбавление сырья водяным паром?

3. Очистка газов от сероводорода цеолитами основана на реакции:



протекающей при 325 °С и описываемой кинетическим уравнением: $w = ks[\text{H}_2\text{S}]$, где s — удельная площадь поверхности цеолитов. Как можно повысить полноту очистки? Почему в приведенном кинетическом уравнении не учтено участие кислорода в процессе?

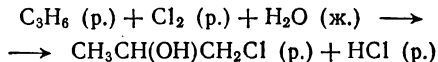
4. Константа скорости реакции:



при 30 °С равна $2,65 \cdot 10^4$ ед. Определите, какая часть оксида азота окислится в первые 10 мин пребывания нитрозных газов в окислительных башнях, если состав этих газов на входе в башни следующий [в % (об.)]: $\text{NO} - 8,0$; $\text{O}_2 - 8,0$; $\text{N}_2 - 84,0$, а процесс описывается кинетическим уравнением: $w = k[\text{NO}][\text{O}_2]$. Сколько времени потребуется, чтобы оксид азота(II) в указанных газах окислился на 99,9 %?

Ответ: 56 %; 130 ч.

5. Пропиленхлоргидрин, используемый для производства оксида пропилена, получают хлоргидрированием пропилена по реакции:



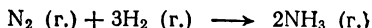
проводимой барботированием газообразных пропилена и хлора через воду и описываемой кинетическим уравнением: $w = k[\text{C}_3\text{H}_6][\text{Cl}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^0$. Как влияет на скорость этого процесса:

а) 2-кратное увеличение концентрации Cl_2 в исходной газовой смеси; б) 3-кратное увеличение концентрации C_3H_6 в исходной газовой смеси; в) 2-кратное повышение давления в реакторе? Принять во внимание, что растворимость газов в воде пропорциональна давлению.

6. Нитрование нафталина — процесс гетерогенный, поэтому его ведут при перемешивании. Замечено, что при регламентном режиме перемешивания скорость процесса при повышении температуры от 150 до 160 °С возрастает примерно в 1,8 раза, а если интенсивность перемешивания снизить вдвое, то при таком же изменении температуры реактора скорость процесса по-

вышается на 1,5 %. Объясните это явление, используя кинетическую кривую процесса.

7. При синтезе аммиака в присутствии твердого катализатора основная реакция идет по уравнению:



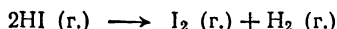
и описывается кинетическим уравнением:

$$w = kP_{\text{N}_2}P_{\text{H}_2}^{1,5}$$

8. Какого порядка эта реакция;

Как влияют давление и температура системы на скорость процесса Задачи 7 (учесть его гетерогенность); увеличение концентрации какого из компонентов системы экономичнее для повышения производительности реактора?

9. Установлено, что реакция:



протекает по второму порядку. При равенстве начальной концентрации HI 0,2M период полураспада равен 30 с. Определите константу скорости этой реакции и период полураспада при $[\text{HI}]_{\text{нач}} = 0,02 \text{ M}$.

Ответ: $1,67 \cdot 10^{-1}$; 300 с.

10. По данным, приведенным в [2, табл. 134 и 137], рассчитайте при 20 °C период полураспада и время, за которое прореагирует 99,9 %.

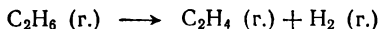
10.1. 100 г сахара, растворенного в 1 л 0,05 M раствора H_2SO_4 ;

10.2. 0,005 моль трет-бутилацетата в 0,5 л 0,01 M раствора КОН.

Ответы: 10.1 — 43,5 ч; 12 сут; 10.2 — 20,6 ч; 84,9 сут.

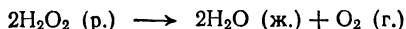
11. Пиролиз пропана с образованием этилена и пропилена описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка, а зависимость константы скорости реакции от температуры описывается выражением: $\lg k = 13,44 - 13\,500/T$. Определите, за какой промежуток времени при 860 °C пропан прореагирует на 70 %. Сколько времени потребуется для достижения 80 % превращения пропана?

12. Зависимость константы скорости реакции:



от температуры при малых глубинах конверсии описывается уравнением: $\lg k = 14,678 - 15\,800/T$. Определите время пребывания реакционной массы в реакторе при 800 °C, если процесс подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка, а оптимальная степень конверсии составляет 50 %.

13*. Кинетика реакции:



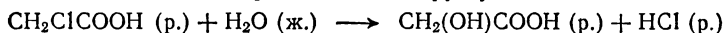
изучалась по выделению кислорода во времени. Получили следующие результаты:

Замер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
τ , мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
V_{O_2} , см ³	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Определите порядок, период полураспада и константу скорости этой реакции.

Ответ: для первого замера — $6,70 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$; 10,3 мин.

14*. Кинетика гидролиза монохлоруксусной кислоты:



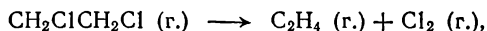
изучалась по изменению концентрации HCl в системе. Были получены следующие результаты:

Замер	1	2	3	4	5	6	7
τ , мин	0,0	1,0	3,0	6,0	10,0	15,0	22,0
$[\text{HCl}] \cdot 10^3$, М	0,0	7,0	19,0	35,5	51,9	66,6	80,0

Определите порядок, период полураспада и константу скорости этой реакции, если исходная концентрация монохлоруксусной кислоты была равна 0,1 М.

Ответ: для первого замера — 9,5 мин; $7,31 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

15*. Изучая кинетику реакции:

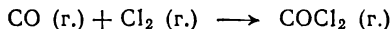


при 355 мм рт.ст. 360°C получили следующие данные:

Замер	1	2	3	4	5	6	7	8	9
τ , мин	0,0	2,0	5,0	10	20	50	100	200	500
$V \cdot 10^5$, м ³	500	510	524	549	589	701	810	925	987

Проверьте, действительно ли это реакция первого порядка. Рассчитайте ее константу скорости.

16*. Кинетика реакции образования фосгена:

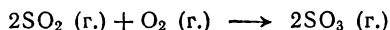


изучалась путем наблюдения за изменением концентрации CO и Cl₂ в смеси эквивалентного исходного состава. По нижеприведенным результатам эксперимента определите порядок, период полураспада и константу скорости этой реакции.

Замер	1	2	3	4	5	6
τ , мин	0	12	18	24	30	42
$c \cdot 10^3$, М	18,7	17,9	17,6	17,3	17,0	16,4

17. Дегидрирование углеводородов проводится при высоких температурах и поэтому сопровождается их крекингом. Какие меры могут повысить селективность дегидрирования, если известно, что энергия активации крекинга равна $\approx 250 \text{ кДж/проб}$, а дегидрирования — 170 кДж/проб ?

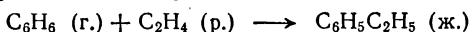
18. Константа скорости реакции:



при 525°C равна $0,48 \text{ с}^{-1}$, а при 665°C $1,9 \text{ с}^{-1}$. Какова энергия активации этой реакции?

Ответ: $61,2 \text{ кДж/проб}$.

19. Энергия активации реакции:



равна 21 кДж/проб . Определите, как изменится интенсивность производства этилбензола при внедрении новой технологии, основанной на проведении процесса при $160\text{--}200^\circ\text{C}$ по срав-

нению с существующей технологией, основанной на ведении процесса при $\approx 100^\circ\text{C}$.

Ответ: Увеличится в 4 раза.

20. Исследование кинетики пиролиза алкилбензолов дало следующие результаты:

Температура, $^\circ\text{C}$	Исходное вещество			
	изопропил- бензол	бутилбензол	этилбензол	трет-бутил- бензол
	константа скорости реакции, с^{-1}			
454,5	0,13	0,16	—	0,15
482,2	—	0,23	—	—
510,0	0,21	0,33	0,018	0,30
537,8	—	—	0,023	—
565,6	0,38	—	0,030	0,50

Рассчитайте для указанного температурного интервала значения энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции процесса пиролиза:

а) изопропилбензола; б) бутилбензола; в) этилбензола; г) трет-бутилбензола.

Ответ для а: 40,9 кДж/проб; 1,1.

21. Термический крекинг углеводородов нефти описывается кинетическим уравнением первого порядка. Определите термический коэффициент скорости этой реакции в температурном интервале $470\text{--}540^\circ\text{C}$, если ее энергия активации равна ≈ 250 кДж/проб. Как изменится скорость процесса, если давление системы повысить с 6,0 до 12 МПа?

Ответы: 1,6; увеличится в 2 раза.

22. По нижеприведенным данным дайте сравнительную оценку селективности рассмотренных способов получения ацетилена и этилена.

Компо- ненты продукта	Способ получения				
	электро- крекинг CH_4	термиче- ский пиролиз CH_4	окисли- тельный пиролиз CH_4	термиче- ский пиролиз C_3H_8	окисли- тельный пиролиз бензина
	содержание компонентов в продукте, % (масс)				
C_2H_2	13,0	7,1	8,0	10,0	8,0
C_2H_4	1,0	0,9	0,5	3,8	7,5
CH_4	85,0	28,3	4,0	15,0	15,0
H_2	51,0	49,0	54,0	56,8	46,0
CO_2	—	1,3	4,0	1,6	2,0
CO	—	7,8	26,5	6,9	22,0
N_2	—	5,2	3,0	5,2	8,0
O_2	—	0,4	—	0,7	—

III. 2. КАТАЛИЗ

[1, стр. 169—171, 176—177]

Катализом называется увеличение скорости химического процесса под влиянием веществ (материалов), не принимающих видимого участия в рассматриваемом процессе. Вещество (материал), ускоряющее химический процесс, оставаясь при этом качественно и количественно неизменным, называется *катализатором* *.

Катализатор характеризуется активностью и селективностью. *Активностью* B_k катализатора называется относительное ускорение реакции под влиянием катализатора:

$$B_k = w'/w \quad \text{или} \quad B_k = k'/k, \quad (54)$$

где w и w' — скорости; k и k' — константы скорости реакции, при ведении ее в отсутствие и в присутствии катализатора.

Воспользовавшись уравнением (51) Аррениуса, предполагая постоянство ** множителя A , имеем:

$$B_k = \exp(\Delta E/(RT)), \quad (54a)$$

где $\Delta E = (E - E')$ — уменьшение энергии активации реакции под влиянием катализатора.

Константа k' скорости гомогенной каталитической реакции в большинстве случаев пропорциональна концентрации c_k катализатора:

$$k' = k + A_{kc_k}, \quad (55)$$

где k — константа скорости рассматриваемой реакции в отсутствие катализатора; A_k — *число активности* катализатора; выражает ускоряющее действие рассматриваемого катализатора.

Учитывая, что $k \ll k'$, для гомогенной каталитической реакции имеем:

$$A_k = k'/c_k. \quad (55a)$$

Для характеристики ускоряющего действия твердого катализатора на производстве используют так называемую *производительность* Π_k катализатора, выражающую практический выход продукта реакции [в кг или (н)м³], приходящийся на 1 ч работы реак-

* Вещества, замедляющие реакцию, называются *ингибиторами*.

** В общем случае множитель A уравнения Аррениуса под влиянием катализатора увеличивается.

тора, загруженного 1 кг (1 м³) рассматриваемого катализатора. Так, если в течение τ ч работы реактор, загруженный m_k (кг) или V_k (м³) катализатора, произвел $m_{пр}$ (кг) или $V_{пр}$ [(н)м³] продукта реакции, то производительность рассматриваемого катализатора будет равна:

$$\Pi_k = m_{пр}/(\tau m_k) \quad [\text{ч}^{-1}] \quad \text{или} \quad \Pi_k = V_{пр}/(\tau V_k) \quad [\text{ч}^{-1}]. \quad (56)$$

Селективностью s_k катализатора называется характеристика направленности действия катализатора. Она определяется как отношение массы $m_{ц}$ (объема $V_{ц}$) целевого продукта к сумме масс $m_{ц+п}$ (к сумме объемов $V_{ц+п}$) всех веществ, образующихся в рассматриваемом процессе:

$$s_k = m_{ц}/m_{ц+п} \quad \text{или} \quad s_k = V_{ц}/V_{ц+п}. \quad (57)$$

Так, если в результате некоторого гетерогенного каталитического процесса наряду с целевым продуктом В образуются вещества D и P, то селективность катализатора, участвующего в данном процессе, рассчитывается по соотношениям:

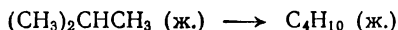
$$s_k = m_B/(m_B + m_D + m_P) \quad \text{или} \quad s_k = V_B/(V_B + V_D + V_P).$$

Тормозящее действие ингибиторов также имеет количественную характеристику и отражается в кинетическом уравнении реакции дополнительным членом вида $(1 + K [\text{Инг}])$, возводимого в отрицательную степень, показатель которой выражает порядок реакции по ингибитору. Например, кинетическое уравнение реакции: $A \rightarrow B$, в которой участвует ингибитор Н, имеет вид:

$$w = k [A]^{n_1} (1 + K [H])^{-n_2} \approx K' [A]^{n_1} [H]^{-n_2} *, \quad (556)$$

где K — константа ингибирования; n_2 — порядок реакции по ингибитору; K' — эффективная (результатирующая) константа скорости реакции в присутствии ингибитора.

Пример 1. Константа скорости реакции:



при 65 °С равна $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, а при той же температуре в присутствии Al_2Br_6 она равна $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Какова каталитическая активность Al_2Br_6 ?

* Здесь и далее знак $[X]$ выражает концентрацию вещества X.

Решение. По формуле (54) получаем:

$$B_k = 1,8 \cdot 10^{-4} / (2,0 \cdot 10^{-7}) = 900.$$

Пример 2. Энергия активации реакции:



в присутствии Al_2Br_6 при $53^\circ C$ равна $38,5$ кДж/проб. Определите каталитическую активность Al_2Br_6 в данном процессе, если при тех же условиях, но без Al_2Br_6 энергия активации этой реакции равна $57,2$ кДж/проб.

Решение. По формуле (54а) получаем для $T = 326$ К:

$$B_k = \exp [(57,2 \cdot 10^3 - 38,5 \cdot 10^3) / (8,314 \cdot 326)] = 992.$$

Пример 3. Этилбензол получают алкилированием бензола этиленом в присутствии $AlCl_3$. Рассчитайте селективность катализатора, если реакционная масса (алкилат) на выходе из реактора имеет следующий состав [в % (масс.)]: $C_6H_5C_2H_5 - 51,0$; $C_6H_4(C_2H_5)_2$ совместно с $C_6H_3(C_2H_5)_3 - 31,0$ и непрореагировавший $C_6H_6 - 18,0$.

Решение. Из условия задачи следует, что из $(51,0 + 31,0) = 82,0$ вес. част. образовавшихся при реакции продуктов лишь $51,0$ вес. част. составляют целевой продукт. Отсюда — по формуле (57) находим искомую величину:

$$s_k = 51,0 / (51,0 + 31,0) = 51,0 / 82,0 = 0,622 = 62,2 \, \%.$$

Пример 4. Сколько кг/ч продукции можно получать на одном реакторе-гидрататоре производства этанола, если он загружен 10 м^3 катализатора производительностью $200 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ этанола? Рассчитайте норму расхода этилена для обеспечения максимальной производительности этого реактора, если селективность используемого катализатора равна $94,8 \, \%$.

Решение. Производительность установки рассчитаем по формуле (56):

$$m_{\text{пр}} = \Pi_k \tau V_k = 200 \cdot 1,0 \cdot 10,0 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ кг/ч этанола.}$$

Расход этилена определяем по формуле (57), из которой, допуская, что на образование побочных продуктов так же, как и на основную реакцию, расходуется эквивалентное количество (моль) этилена, получаем:

$$n_{\text{эт}} = n_{\text{сп}} / s_k = m_{\text{сп}} / (M_{\text{сп}} s_k) = 2000 / (0,046 \cdot 0,948) = 45,86 \cdot 10^3 \text{ моль,}$$

где $m_{\text{сп}}$, $M_{\text{сп}}$ и $n_{\text{сп}}$ — масса, молярная масса и количество вещества (моль) спирта, произведенного за 1 ч; $n_{\text{эт}}$ — количество вещества (моль) этилена, расходуемого на процесс.

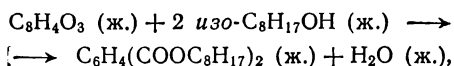
Зная, что при нормальных условиях 1 моль газа занимает объем в $0,0224 \text{ (н) м}^3$, окончательно получаем норму расхода этилена:

$$V_{\text{эт}} = n_{\text{эт}} \cdot 0,0224 = 45,48 \cdot 10^3 \cdot 0,0224 = 1,03 \cdot 10^3 \text{ (н) м}^3/\text{ч}.$$

Задачи и упражнения

1. Этерификация спиртов описывается кинетическим уравнением: $w = k[\text{H}^+][\text{ROH}][(\text{RCO})_2\text{O}]$. Какого порядка эта реакция по реагирующим веществам и какова роль ионов H^+ в этом процессе?

2. Диизооктилфталат получают по реакции:



проводимой при $250\text{--}270^\circ\text{C}$ в присутствии серной кислоты. Опишите влияние концентрации реагирующих веществ и примесей на скорость этого процесса, если он описывается кинетическим уравнением: $w = k[\text{H}^+][\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3][\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}]$. Какова роль серной кислоты в этом процессе? Какая неточность допущена в записи кинетического уравнения реакции?

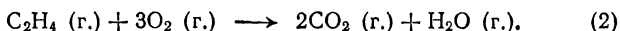
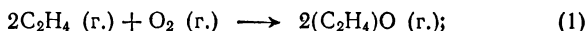
3. При гомогенно-каталитическом окислении олефинов (ол.) гидропероксидами (гп.) скорость реакции описывается кинетическим уравнением: $w = kc_{\text{гп}}c_{\text{ол}}(1 + bc_{\text{пр}})^{-1}$, где $c_{\text{пр}}$ — концентрация продуктов реакции. Дайте рекомендации для интенсификации этого процесса.

4. Хлорбензол получают барботированием газообразного хлора через жидкий бензол в присутствии растворенного FeCl_3 . Процесс описывается кинетическим уравнением: $w = k[\text{FeCl}_3][\text{PhH}][\text{Cl}_2]^*$. Как отразится на скорости этого процесса:

а) увеличение концентрации катализатора FeCl_3 ; б) повышение давления в реакторе, если растворимость Cl_2 в бензоле пропорциональна давлению; в) повышение температуры; г) повышение интенсивности подачи Cl_2 в реактор?

5. Скорость гетерогенно-каталитического окисления углеводов, идущего в кинетической области, определяется кинетическим уравнением: $w = ksR_{\text{гн}}P_{\text{O}_2}(1 + bP_{\text{пр}})^{-1}$, где s — удельная площадь поверхности катализатора, $P_{\text{пр}}$ — парциальное давление продукта. Какова роль продукта реакции в этом процессе? Как влияет температура на скорость этого процесса?

6. При получении оксида этилена прямым окислением этилена на серебряном катализаторе (1) одновременно происходит и полное окисление (2) этилена:



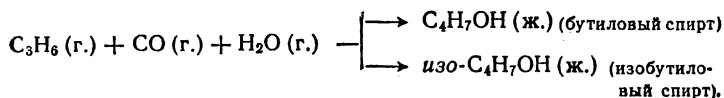
Дайте рекомендации для повышения селективности катализатора по оксиду этилена, если реакция (1) описывается

* Ph — обозначение фенильной группы C_6H_5^- .

кинетическим уравнением: $w_1 = k_1[C_2H_4]^{0.45}[O_2]^{0.5}$ и имеет энергию активации ≈ 63 кДж/проб, а реакция (2) — кинетическим уравнением: $w_2 = k_2[C_2H_4]^{0.3}[O_2]^{1.1}$ и имеет энергию активации ≈ 42 кДж/проб.

7. При дегидрировании бутана до бутилена наряду с основной реакцией происходит крекинг углеводорода. Энергия активации дегидрирования равна ≈ 174 кДж/проб, а энергия активации крекинга — ≈ 250 кДж/проб. Как можно повысить селективность катализатора по дегидрированию?

8. При 160°C и 20 МПа в реакторе синтеза бутанола протекают следующие превращения:



Оба направления процесса термодинамически равноценны, однако в присутствии кобальтового катализатора отношение количества нормального спирта к количеству изомера в катализате равно 3/1, а в присутствии такого же катализатора, модифицированного солями родия, это отношение достигает 15/1. Какова роль солей родия в изменении свойств катализатора? В каком из случаев селективность катализатора больше и во сколько раз?

9. При получении этанола прямой гидратацией этилена из 1000 кг газа получают 1460 кг спирта, 31 кг диэтилового эфира, 30 кг смол и 15 кг ацетальдегида. Какова селективность катализатора по спирту?

Ответ: 95,05 %.

10. Этиленгликоль в промышленности получают из контактных газов процесса прямого окисления этилена обработкой их раствором H_2SO_4 . При этом на 1000 кг получаемого этиленгликоля образуется 120 кг диэтиленгликоля, 30 кг триэтиленгликоля и остается около 100 кг непрореагировавшего оксида этилена. Какова селективность этого процесса?

Ответ: 87,0 %.

11. При гидродеалкилировании толуола на хромодюмиевом катализаторе при 595°C и 7,0 МПа образуется катализат следующего состава [в % (масс.)]: C_6H_6 — 62; $C_6H_5CH_3$ — 22; H_2 — 3,0; CH_4 — 13. Какова селективность катализатора по бензолу?

Ответ: 79,5 %.

12. При газофазном гидрохлорировании ацетилена на хлориде ртути(II), нанесенном на активный уголь, в контактных газах содержится [в % (масс.)]: винилхлорида — 93; HCl — 5,0; C_2H_2 — 0,5; дихлорэтана — 0,3; ацетальдегида — 0,3. Какова селективность катализатора по винилхлориду?

Ответ: 93,5 %.

13. При газофазной гидратации ацетилена на кадмий-кальций-фосфатном катализаторе при 400°C за один проход из 1 (н)м³ ацетилена образуется 0,445 (н)м³ ацетальдегида; 0,0035 (н)м³ кротонового альдегида; 0,005 (н)м³ уксусной кислоты; 0,0015 (н)м³ ацетона и 0,5 (н)м³ ацетилена остается не-

прореагировавшим. Какова селективность катализатора по ацетальдегиду?

Ответ: 91,5 %.

14. Состав контактных газов производства акролеина прямым окислением пропилена на оксиде меди(I) при 320—350 °С и 0,4 МПа следующий [в % (масс.)]: N₂—82,4; акролейна—9,11; пропилена—3,07; CO₂—2,21; альдегидов—0,9; карбоновых кислот—1,95; ацетона—0,24 и прочих—0,12. Какова селективность катализатора по акролеину?

Ответ: 62,7 %.

15. Селективность хромо-алюминиевого катализатора в процессе дегидрирования изопентана равна 70 % по изоамиленам и 5 % по изопрену. Рассчитайте суммарное содержание изоамиленов и изопрена в контактном газе, если степень превращения изопентана поддерживается равной ≈ 30 %.

Ответ: 22,5 %.

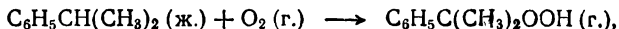
16. Ниже приведены условия и результаты производства изопропилбензола в присутствии AlCl₃ (А); Н₃РO₄ на кизельгуре (Б); 90 %-ного раствора Н₂SO₄ (В) и результаты производства этилбензола в присутствии AlCl₃ (Г):

Показатели	А	Б	В	Г
Объемное отношение, С ₆ Н ₆ /алкен	2,5/1,0	4/1	4/1	2/1
Производительность реактора по алкилбензолу, кг/(м ³ ·ч)	150—250	150—300	—	100—200
Содержание в катализаторе, % (масс.):				
алкилбензол	26—31	21,0	24,2	35,0
бензол	61,6—70,6	76,0	73,6	57,0
прочие	3,4—5,8	3,0	2,2	8,0

Определите селективность процесса в каждом из рассмотренных способов производства и среднюю суточную производительность установки, если полезный объем реактора равен 7,3 м³.

Ответы: А—86,4 %, 35,0 т/сут; Б—87,5 %, 39,4 т/сут; В—31,7 %; Г—31,4 %, 26,3 т/сут.

17. Энергия активации термического окисления изопропилбензола, протекающего при 120 °С по реакции:

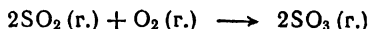


равна ≈ 105 кДж/проб.

В присутствии гидропероксида изопропилбензола энергия активации этой реакции снижается до ≈ 55 кДж/проб. Рассчитайте каталитическую активность гидропероксида изопропилбензола в этой реакции.

Ответ: 4,42·10⁴.

18. Энергия активации реакции:



при 450 °С равна ≈ 280 кДж/проб. Катализатор, приготовленный на основе Fe₂O₃, снижает энергию активации этой реакции до ≈ 160 кДж/проб. (при 630 °С), а катализаторы, приготовленные на основе V₂O₅ и Pt и работающие при 420—460 °С, снижают

до ≈ 92 и ≈ 68 кДж/проб. Рассчитайте активности указанных катализаторов. Который из рассмотренных катализаторов целесообразнее использовать на производстве? Ответ обоснуйте.

Ответы: $8,74 \cdot 10^6$; $5,94 \cdot 10^{13}$; $3,40 \cdot 10^{15}$.

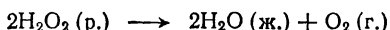
19. В присутствии катализаторов сахар в водном растворе гидролизуеться на фруктозу и глюкозу. В присутствии ионов водорода энергия активации этой реакции равна 106,94 кДж/проб, а в присутствии энзима сахаразы (гидролаза) она снижается до 34,40 кДж/проб. Насколько быстрее протекает при 25 °С гидролиз сахара в присутствии сахаразы в сравнении с гидролизом в присутствии такого же количества HCl?

Ответ: в $2,32 \cdot 10^{12}$ раз.

20. При крекинге керосино-соляровой фракции на алюмосиликатном катализаторе в течение 1 суток из 50 т сырья получили 27,5 т бензина, 13 т углеводов со средней молярной массой 0,26 кг/моль, 7,0 т крекинг-газа и 2,0 т кокса. Рассчитайте селективность и производительность катализатора по бензину, если в процессе участвует 250 т катализатора.

Ответы: 55,6 % и $0,0044 \text{ ч}^{-1}$.

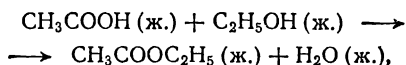
21. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода:



при 25 °С равна 75,4 кДж/проб. В присутствии KI энергия активации этой реакции равна 56,5 кДж/проб, а в присутствии коллоидной платины 49,0 кДж/проб. Рассчитайте каталитическую активность KI и коллоидной платины в этом процессе при 25 °С.

Ответы: $2,06 \cdot 10^3$ и $4,24 \cdot 10^4$.

22. При 25 °С константа скорости реакции:



проводимой в эталоне, равна $3,49 \cdot 10^{-8}$. При ведении этой реакции в той же среде, но в присутствии 0,05 М раствора HCl константа скорости ее равна $1,56 \cdot 10^{-2}$. Рассчитайте каталитическую активность HCl.

Ответ: $4,47 \cdot 10^4$.

23. Расход бутана в реактор одностадийного дегидрирования равен 12 000 (н)м³/ч. Объем катализатора в реакторе равен 45 м³. Степень превращения сырья составляет 20 %. Рассчитайте селективность и производительность катализатора, если производительность установки равна 2900 кг/ч дивинила.

Ответы: 50,1 % и $26,7 \text{ ч}^{-1}$.

24. Реактор синтеза аммиака, работающий при 550 °С и 33 МПа, загружен 6000 кг катализатора. Какова производительность этого катализатора, если установка производит 93 т/сут аммиака?

Ответ: $0,646 \text{ ч}^{-1}$.

25. Рассчитайте объем катализатора для обеспечения работы установки по производству этанола гидратацией этилена производительностью 150 т/сут этанола, если производительность катализатора равна 200 кг/(м³·ч) по этанолу.

Ответ: 31,3 м³.

26. Расход сырья в реактор синтеза анилина гидрированием нитробензола равен 550 кг/ч, аппарат загружен 3,5 т катализатора селективностью 97 %. Рассчитайте суточную производительность установки и производительность катализатора.

Ответы: 9,68 т/сут; 0,12 ч⁻¹.

27. Катализатор состава $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ работает при 220 °С и объемной скорости* очищаемого от СО газа, равной 12 000 ч⁻¹. Какова производительность этого катализатора, если при содержании СО, 1,0 % (об.) обеспечивается полная очистка газа от СО?

Ответ: 120 (н)м³/ч.

III. 3. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

[1, стр. 178—189]

Ряд химических процессов протекает при участии *свободных радикалов* — активных частиц, обладающих свободными валентностями. Образуются («рождаются») свободные радикалы из микрочастиц в результате воздействия на них импульса энергии или вследствие происходящих с ними химических превращений.

Свободные радикалы взаимодействуют со всевозможными частицами системы: молекулами, ионами, частицами стенок реактора и др. В результате этого они подвергают микрочастицы системы химическим превращениям, сопровождающимся образованием новых микрочастиц и новых свободных радикалов — в системе происходит химический процесс**.

В зависимости от способа образования свободных радикалов и их дальнейшего поведения, реакции, протекающие с их участием, классифицируются на цепные, фотохимические и радиационно-химические. К *цепным реакциям* относятся процессы, в которых образование свободных радикалов преимущественно происходит при химических превращениях реагирующих веществ. К *фотохимическим реакциям* относятся процессы, в которых свободные радикалы образуются преимущественно за счет действия оптического излучения, а радиационно-химические — это процессы, в которых свободные радикалы образуются преимущественно

* Объемная скорость газа определяется его расходом, исчисляемым в (н)м³/ч и приходящимся на 1 м³ катализатора.

** При столкновениях с достаточно крупными частицами или со стенкой реактора свободные радикалы «теряют» свободную валентность — «гибнут».

под действием радиоактивного или рентгеновского излучения.

Цепные реакции подразделяются на неразветвленные и разветвленные. Неразветвленные цепные реакции отличаются тем, что отношение β числа N_p свободных радикалов, «рождающихся» при химических превращениях реагирующих веществ, к числу N_r «гибнущих» при этом радикалов равно единице: $\beta = N_p/N_r = 1$. Скорость таких реакций описывается уравнением (47) основного закона кинетики, а ее температурная зависимость — уравнением (51) Аррениуса и контролируется *эффективной энергией активации* реакции. В условиях непрерывного технологического процесса такая реакция протекает в *стационарном режиме*, т. е. с постоянной скоростью.

В случае *разветвленных* цепных реакций «гибель» свободного радикала при химических превращениях реагирующих веществ сопровождается «рождением» нескольких новых свободных радикалов. В зависимости от эффективности процессов, приводящих к гибели свободных радикалов, значение β в таких реакциях может оказаться больше, равно или меньше единицы. От этого будет зависеть режим протекания реакции. Если $\beta \leq 1$, то реакция протекает в *стационарном* режиме. Если $\beta > 1$, то в реагирующей системе происходит прогрессирующий рост концентрации свободных радикалов во времени, что ведет к возрастанию скорости реакции во времени. В таком случае режим протекания реакции называют *автоускоряющимся*.

Эффективность процессов, ведущих к гибели свободных радикалов, зависит от множества факторов: температуры, давления, концентрации компонентов, формы и размеров реактора, массы реагирующих веществ и т. п. В связи с этим одна и та же разветвленная цепная реакция в зависимости от условий может протекать или в стационарном, или в автоускоряющемся режиме. Значения параметров, при которых происходит изменение режима протекания цепной реакции, называются *критическими параметрами реакции* (пределами взрываемости). Критические параметры реакции учитываются при проектировании промышленных установок и составлении технологических регламентов для обеспечения безопасности эксплуатации аппаратов.

Фотохимические реакции протекают в соответствии с законами фотохимии. Согласно им, для расщепления молекулы на свободные радикалы необходимо воздействовать на нее импульсом света с определенной длиной волны λ , энергия ϵ фотона которого равна энергии E разрушаемой связи рассматриваемой молекулы:

$$E = \epsilon = hc/\lambda \text{ [Дж/молекула]}, \quad (58)$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме.

Вследствие наложения побочных явлений число N_m прореагировавших молекул отличается от числа N_ϕ фотонов, поступивших в систему с импульсом света, что характеризуется *квантовым выходом* γ реакции:

$$\gamma = N_m/N_\phi. \quad (59)$$

Значение γ в основном зависит от вторичных процессов. При отсутствии последних $\gamma = 1$. Такие реакции называются *чисто фотохимическими*. В случае преобладания процессов, приводящих к гибели свободных радикалов, $\gamma < 1$. Такие реакции обычно протекают в жидкостях. Фотохимические реакции с квантовым выходом выше единицы ($\gamma > 1$) относятся к разновидностям цепных реакций.

Из выражения (59) следует, что число N_m молекул, прореагировавших в результате действия на систему N_ϕ фотонов, равно: $N_m = \gamma N_\phi$. Это значит, что для реакции 1 моль вещества (соответствует $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ частиц) в систему должно поступить $N_{\phi m} = N_A/\gamma$ фотонов. Их суммарная энергия ϵ_m равна *молярной энергии* Q_m , потребляемой системой при протекании в ней фотохимической реакции, и, согласно выражению (58), равна:

$$\epsilon_m = Q_m = hcN_A/(\gamma\lambda) \text{ [Дж/моль]}. \quad (60)$$

Отсюда следует, что для фотохимического превращения n моль вещества в течение времени τ с постоянной скоростью ω (стационарный режим процесса) требуется действие на систему светового потока мощностью Φ_e , равной:

$$\Phi_e = nQ_m/\tau = nhcN_A/(\gamma\lambda\tau) = hcN_A\omega/(\gamma\lambda) \text{ [Вт]}, \quad (61)$$

где $nQ_m = Q_n$ — общий расход световой энергии (в Дж) на превращение n моль вещества.

Тогда потребляемая мощность N источника излучения (ртутно-кварцевой лампы и т. п.), с учетом его коэффициента полезного действия (КПД) η , будет равна:

$$N = \Phi_e / \eta \text{ [Вт]}. \quad (62)$$

Решая соотношение (61) относительно скорости $w = n/\tau$ реакции, получаем:

$$w = \gamma \lambda \Phi_e / (h c N_A) \text{ [моль/с]}. \quad (63)$$

Отсюда следует:

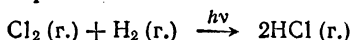
скорость фотохимической реакции пропорциональна мощности облучения и квантовому выходу реакции, но не зависит от температуры системы и концентрации реагирующих веществ.

Во многих случаях фотохимический процесс является лишь частью механизма реакции, представляющей собою стадию инициирования свободных радикалов. В последующих стадиях таких реакций участвуют и молекулярные частицы системы, в связи с чем скорость такой реакции зависит и от концентрации реагирующих веществ:

$$w = k I^{n_i} \Pi c_i^{n_i}, \quad (63a)$$

где k — эффективная константа скорости реакции; I — интенсивность облучения системы; $\Pi c_i^{n_i}$ — произведение концентрации c_i реагирующих веществ i , возведенных в степени n_i .

Например, в реакции:



фотохимически образуются свободные радикалы $\text{Cl}\cdot$, а последующая часть механизма реакции идет при участии молекул H_2 и Cl_2 . Поэтому скорость этой реакции описывается уравнением: $w = k I^{0,5} [\text{H}_2]^{0,5} [\text{Cl}_2]^{0,5}$.

При фотохимических расчетах полезны следующие соотношения:

длина световой волны $\lambda = 0,1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ \AA}$;
энергия (связи, излучения и т. п.) $E = 1 \text{ эВ} = 96,4847 \text{ кДж/моль}$.

Для практических целей выражение (58) удобнее представить в виде: $E = 1239,852/\lambda \text{ [эВ]} = 119\,626,7/\lambda \text{ [кДж/моль]}$, где λ выражена в нм ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$).

Пример. Помещение, в воздухе которого содержатся пары тетрахлорметана CCl_4 , в течение 15 мин облучается ртутно-

кварцевой лампой с потребляемой мощностью 1500 кВт и КПД 40 %. Сколько фосгена (в кг) SOCl_2 может при этом образоваться, если энергия связи $\text{Cl}-\text{CCl}_3$, разрыв которой лежит в основе данного процесса, равна 3,04 эВ, а квантовый выход реакции равен 0,9? Лучи с какой длиной волны будут при этом поглощаться тетрахлорметаном?

Решение. По выражению (62) рассчитываем мощность Φ_e светового потока, исходящего от ртутно-кварцевой лампы:

$$\Phi_e = \eta N = 0,4 \cdot 1500 = 600 \text{ Вт.}$$

Отсюда — за 15 мин в реагирующую систему поступает лучевая энергия $Q_{\lambda} = 600 \cdot 15 \cdot 60 = 5,4 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$

Из условий задачи: на превращение 1 моль CCl_4 требуется энергия $E_m = 3,04 \text{ эВ} = 3,04 \cdot 96,4847 = = 293,3 \text{ кДж/моль.}$ С учетом квантового выхода γ реакции энергия Q_m , необходимая для превращения 1 моль CCl_4 , равна: $Q_m = E_m/\gamma = 293,3/0,9 = = 325,9 \text{ кДж/моль.}$

Отсюда следует, что количество n моль CCl_4 , превратившегося в фосген, равно:

$$n = Q_{\lambda}/Q_m = 5,4 \cdot 10^5 / (325,9 \cdot 10^3) = 1,66 \text{ моль.}$$

Принимая во внимание, что молярная масса фосгена равна 0,099 кг/моль, окончательно получаем для массы $m_{\text{ф}}$ образующегося фосгена:

$$m_{\text{ф}} = nM_{\text{SOCl}_2} = 1,66 \cdot 0,099 = 0,164 \text{ кг.}$$

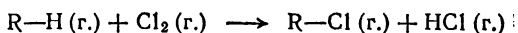
Чтобы ответить на последний вопрос задачи достаточно воспользоваться выражением (58), из которого следует:

$$\lambda = 119\,626,7/293,3 = 407,8 \text{ нм или } \lambda = 1239,852/3,04 = 407,8 \text{ нм.}$$

Задачи и упражнения

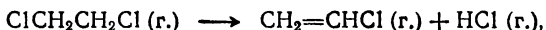
1. При термическом хлорировании углеводородов энергия активации реакции равна 126—168 кДж/проб, при использовании химических инициаторов $\approx 84 \text{ кДж/проб,}$ а при фотохимическом инициировании 21—42 кДж/проб. Объясните такое различие.

2. Реакция:



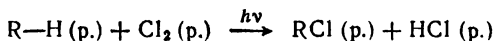
протекает по цепному механизму. К какому типу относится механизм этой реакции, если ее скорость описывается уравнением: $w = k[\text{R-H}][\text{Cl}_2]^2$?

3. Реакция дегидрохлорирования дихлорэтана (ДХЭ) с образованием винилхлорида:



описывается кинетическим уравнением: $w = kP_{\text{Cl}_2}^{0,5}P_{\text{ДХЭ}}$. Объясните роль Cl_2 в этой реакции, принимая во внимание цепной механизм процесса. К какому типу относится механизм этой реакции?

4. Замечено, что в индифферентном растворителе скорость реакции:

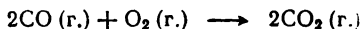


описывается кинетическим уравнением —

- а) при слабой подаче Cl_2 (г.) в реактор: $w = kI^{0,5}[\text{Cl}_2]$;
- б) при интенсивной подаче Cl_2 (г.) в реактор: $w = kI^{0,5}[\text{R—H}]$;
- в) при умеренной подаче Cl_2 (г.) в реактор: $w = kI^{0,5}[\text{Cl}_2]^{0,5}[\text{R—H}]^{0,5}$;
- г) при подаче в реактор Cl_2 (г.) с примесью O_2 (г.): $w = k[\text{Cl}_2]^2[\text{O}_2]^{-1}$.

Дайте объяснение такому разнообразию кинетических уравнений этой реакции.

5. Замечено, что скорость реакции:



описывается уравнением: $w = k[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$. К какому типу относится механизм этой реакции и какую роль в нем выполняет вода, если в ее отсутствие эта реакция практически не идет? Почему в кинетическом уравнении реакции не отмечено участие в процессе кислорода, хотя без него эта реакция протекать не может? Укажите, что реакция цепная.

6. Полимеризацию многих мономеров (M—M) проводят в присутствии гидропероксида бензоила (ГПБ). Если процесс проводить в растворе, то его скорость описывается уравнением: $w = k[\text{ГПБ}][\text{M—M}]$, а если проводить «в блоке» (мономер полимеризуется при полном отсутствии растворителя), то ее скорость описывается уравнением: $w = k[\text{ГПБ}]$.

К какому типу относится механизм этой реакции, если известно, что она является цепной? Какую роль выполняет в этой реакции ГПБ? Почему в кинетическом уравнении, описывающем полимеризацию в блоке, не учтена концентрация мономера? Дайте соответствующие рекомендации по интенсификации указанных процессов.

7. Скорость полимеризации в растворе в большинстве случаев описывается уравнением: $w = kI^{0,5}[\text{M—M}]$, где $[\text{M—M}]$ — концентрация мономера в системе. Рассчитайте, за какой период времени полимеризация мономера пройдет на 90 %, если концентрация инициатора полимеризации поддерживается равной 1,0 М, а константа скорости полимеризации при заданной температуре равна —

- а) для стирола: 178 мин⁻¹; б) для изопрена: 50 мин⁻¹;
- в) для бутадиена: 105 мин⁻¹; г) для винилацетата: 2040 мин⁻¹;

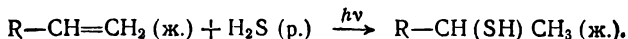
д) для винилхлорида: $12\,900\text{ мин}^{-1}$; е) для акрилонитрила: 1960 мин^{-1} ; ж) для метилметакрилата: 475 мин^{-1} .

Какова производительность реактора полимеризации вместимостью 5 т, если исходная концентрация мономера равна 70 % (масс.), а глубина процесса равна 90 %? Дайте рекомендации по повышению производительности реактора, учитывая цепной характер процесса и ограниченную (плохую) теплопроводность реакционной массы (шихты).

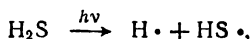
8. Концентрация ацетилена в газовой смеси на выходе из горелки газосварочного аппарата ниже верхнего предела взрываемости. Почему, несмотря на это, пламя не проникает в горелку и не происходит взрыва смеси внутри горелки?

9. При производстве формальдегида окислительным дегидрированием метана концентрация последнего в исходной паровоздушной смеси поддерживают равной не менее 0,5 г/л. Почему «не менее»? Что может произойти, если производительность цеха по получению формальдегида повышать путем увеличения размеров реактора? Ответы обосновать.

10. Получение меркаптанов основано на реакции:

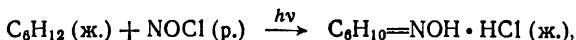


Рассчитайте длину волны облучения, если образование радикалов в этом процессе идет по схеме:



а энергия связи $\text{H}-\text{S}$ в молекуле H_2S равна $366,6\text{ кДж/моль}$.
 Ответ: $326,3\text{ нм}$.

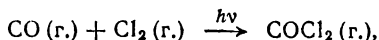
11. Разработан перспективный способ нитрозирования циклогексана, основанный на фотохимической реакции:



проводимой при облучении источником света с длиной волны $\approx 450\text{ нм}$. Рассчитайте мощность источника облучения для обеспечения работы установки производительностью $1,50\text{ т/ч}$ продукта, если квантовый выход реакции составляет $0,45$ по хлороводородному циклогексанонксиму ($\text{C}_6\text{H}_{10}=\text{NOH}\cdot\text{HCl}$).

Ответ: $1,05\text{ МВт}$.

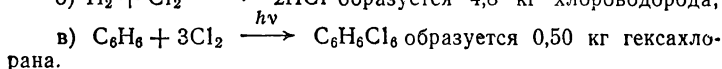
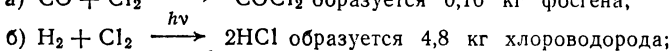
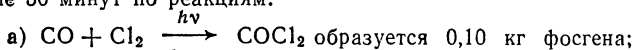
12. Молекулярный хлор под действием излучения с длиной волны $400\text{—}450\text{ нм}$ диссоциирует на свободные радикалы $\text{Cl}\cdot$. Какую максимальную производительность аппарата может обеспечить ртутно-кварцевая лампа мощностью 10 кВт и КПД 40% при получении фосгена по реакции:



идущей с квантовым выходом по фосгену, равным 1000 . Как можно интенсифицировать этот процесс, если его скорость описывается уравнением: $w = kI^{0,5}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{1,5}$?

Ответ: 956 кг/ч .

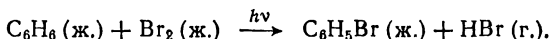
13. Под действием излучения с длиной волны 400 нм в течение 50 минут по реакциям:



Вычислите квантовый выход реакции, если потребляемая мощность источника света равна 0,50 МВт, а КПД 30 %.

Ответы: а) 1047; б) $8,74 \cdot 10^4$; в) 1142.

14. Бензолбромид — растворитель — получают фотохимическим бромированием жидкого бензола по реакции:



Рассчитайте расход энергии на получение 1 кг продукта, если реагирующая система облучается светом с длиной волны 500 нм, квантовый выход реакции равен 0,8, а КПД источника равен 40 %.

Ответ: 3048 кДж.

IV. 1. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

[1, стр. 190—199]

Во многих случаях в ходе термодинамических процессов в системе происходят не только энергетические явления, но и фазовые превращения. Последние легко поддаются наблюдению и поэтому нашли широкое практическое применение.

Совокупность взаимосвязанных, внешне осязаемых физических свойств, таких, как агрегатное состояние, состав, температура и т. п., используется для описания так называемого *фазового состояния* системы. Фазовое состояние системы, в отличие от ее термодинамического состояния, зависит еще и от всевозможных силовых полей, воздействующих на систему: гравитационного, магнитного, электрического и т. п.

Фазовое состояние системы характеризуется числом фаз (Φ), числом независимых компонентов (K_n), числом степеней (параметров) свободы (C) и числом внешних факторов (n), воздействующих на состояние системы. Взаимосвязь этих характеристик равновесной системы описывается *правилом фаз Гиббса*:

$$C + \Phi = K_n + n. \quad (64)$$

В земных условиях воздействие силовых полей на систему остается постоянным, поэтому для конденсированных систем принимают $n = 1$ (температура), а для неконденсированных систем $n = 2$ (температура и давление). Независимо от внешних факторов Φ и K_n могут иметь любые целочисленные значения от 1 до ∞ . В соответствии с этим, C может принимать значения от 0 до ∞ и определяется, согласно уравнению [(64), соотношениями:

$$\text{для конденсированных систем — } C = K_n + 1 - \Phi; \quad (64a)$$

$$\text{для неконденсированных систем — } C = K_n + 2 - \Phi. \quad (64b)$$

Так же как и термодинамическое состояние системы, ее фазовое состояние можно изобразить графически,

т. е. точкой на соответствующей диаграмме. Из (64б) следует, что для описания фазового состояния однокомпонентной неконденсированной системы достаточно знать взаимозависимость двух параметров состояния ($C_{\max} = 1 + 2 - 1 = 2$) — температуры и давления (рис. 1). Для описания фазового состояния

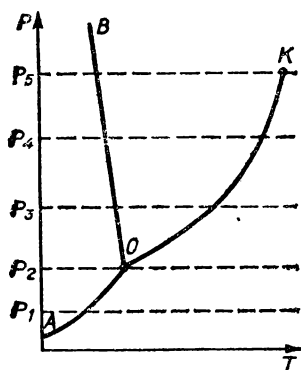


Рис. 1

двухкомпонентной неконденсированной системы необходимо уже знание взаимозависимости трех параметров состояния ($C_{\max} = 2 + 2 - 1 = 3$), которыми, по-видимому, являются температура, давление и состав (концентрация одного из компонентов) системы. Однако диаграмма, построенная в трех координатах, неудобна в обращении, поэтому ее строят в двух координатах, вводя условие постоянства третьей переменной. Таковы, например, фазовые диаграммы смесей двух взаиморастворимых жидкостей, построенные в координатах «состав — температура» — изобарная диаграмма (см. рис. 17, 18).

Влияние давления на фазовое состояние конденсированных систем практически незначительно, что позволяет исключить давление из рассмотрения [см. (64а)]. В таких случаях для описания фазового состояния системы достаточно знать взаимозависимость двух ее параметров — температуры и состава ($C_{\max} = 2 + 1 - 1 = 2$). Простейшим примером такого случая может служить фазовая диаграмма двухкомпонентного сплава, а также раствора соли в жидкости (в воде) (см. рис. 2, 4—16).

Влияние давления и температуры на фазовое состояние однокомпонентной системы описывается *уравнением Клаузиуса — Клапейрона*:

$$dP/dT = \Delta H_m / (T_{ф.п} \Delta V_m), \quad (65)$$

где ΔH_m и $T_{ф.п}$ — молярная теплота и температура фазового перехода; ΔV_m — изменение молярного объема системы при фазовом переходе; dP/dT — взаимозависимость давления и температуры системы в состоянии равновесного фазового перехода.

Согласно уравнению (65), если равновесный фазовый переход сопровождается $\Delta H_m > 0$ и $\Delta V_m > 0$, то при повышении температуры давление системы повышается (при повышении давления температура фазового перехода повышается) — линия AO и OK на рис. 1. Если фазовый переход сопровождается $\Delta H_m > 0$ и $\Delta V_m < 0$, то при повышении температуры давление системы понижается (при повышении давления

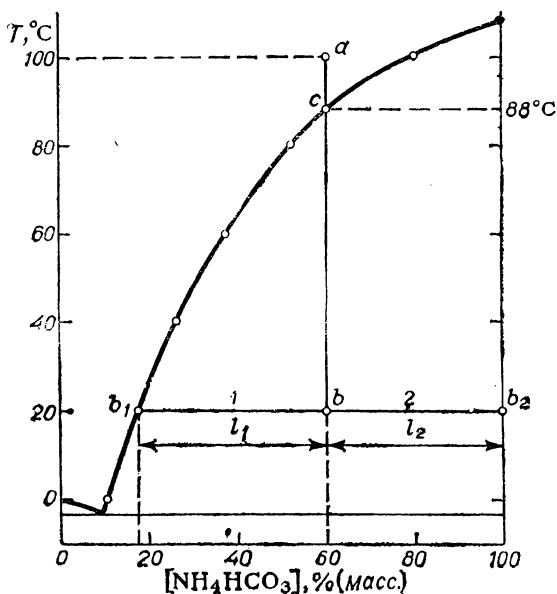


Рис. 2

температура фазового перехода понижается) — линия BO на рис. 1.

Материальные расчеты по фазовой диаграмме (рис. 2) проводят с помощью мнемонического правила, названного *правилом рычага*:

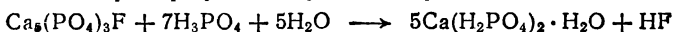
точка b , характеризующая равновесное состояние двухфазной многокомпонентной системы, разделяет ноду * b_1b_2 , проведенную через эту точку, на два отрезка («плечи рычага») так, что произведение

* Нодой называется изотерма, соединяющая на фазовой диаграмме две ее точки, характеризующие состояния двух равновесно сосуществующих фаз рассматриваемой системы.

длины l_1 (плечо 1) и массы $m_{ж}$ жидкой фазы, состав которой соответствует точке b_1 линии ликвидуса, на которую опирается нода плечом 1, равно произведению длины l_2 (плечо 2) и массы $m_{тв}$ твердой фазы, состав которой соответствует точке b_2 линии солидуса, на которую опирается нода плечом 2:

$$l_1 m_{ж} = l_2 m_{тв} \quad \text{или} \quad m_{тв}/m_{ж} = l_1/l_2. \quad (66)$$

Пример 1. На заключительной стадии процесса в суперфосфатной камере в результате протекания реакции:



устанавливается равновесие. Рассчитайте число степеней свободы этой системы.

Решение. Вначале определим число независимых компонентов рассматриваемой системы. Всего компонентов в системе пять: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; H_2O ; H_3PO_4 ; HF и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрации этих компонентов в равновесной системе взаимосвязаны одним уравнением:

$$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]^5 [\text{HF}] / [\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}] [\text{H}_3\text{PO}_4]^7 [\text{H}_2\text{O}]^5 = \text{const.}$$

Отсюда — число независимых компонентов системы равно: $K_n = 5 - 1 = 4$.

Число фаз рассматриваемой системы равно 4 [две кристаллические — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, одна газообразная — HF и одна жидкая — раствор всех присутствующих веществ в воде].

Система имеет газообразную фазу (HF), т. е. она неконденсированная, следовательно, для ответа на вопрос задачи воспользуемся формулой (64б):

$$C = K_n + 2 - \Phi = 4 + 2 - 4 = 2.$$

По-видимому, это температура и давление.

Пример 2. Раствор NH_4HCO_3 [60 %-й (масс.)] охлаждают от 100 до 20 °С. Используя рис. 2, определите:

а) характеристики исходного фазового состояния системы; б) характеристики ее конечного фазового состояния; в) какое вещество и в каком количестве выпадает в осадок при охлаждении системы; г) при какой температуре начинается кристаллизация системы; д) какова конечная концентрация раствора.

Решение. Для всех рассматриваемых случаев общим является то, что число независимых компонентов системы равно двум: $K_n = 2$, так как она во всех слу-

чаях состоит из двух компонентов — NH_4HCO_3 и H_2O , не связанных между собой никакими видами взаимодействия. Кроме того, в рассматриваемой системе нет газообразной фазы, следовательно, эта система конденсированная — $n = 1$ и все расчеты надо вести по формуле (64а).

а) По пересечению изотермы 100°C с линией концентрации 60 % (масс.) найдем на диаграмме точку a , отображающую исходное фазовое состояние рассматриваемой системы. Она расположена над линией ликвидуса. Это значит, что в данном состоянии система жидкая, следовательно, число ее фаз в этом состоянии равно единице ($\Phi = 1$). Подставив соответствующие данные в формулу (64а), рассчитываем число степеней свободы системы: $C = 2 + 1 - 1 = 2$.

Действительно, в состоянии, отображенном на фазовой диаграмме точкой a , допускается произвольное изменение температуры и состава системы без нарушения при этом ее гомогенности. Лишь при значительном понижении температуры и увеличении содержания NH_4HCO_3 произойдет нарушение гомогенности системы — состояние переместится в область, расположенную под линией ликвидуса.

б) Из точки a опускаем перпендикуляр до пересечения с изотермой 20°C . Точка пересечения b будет отображать конечное фазовое состояние системы. Здесь при пересечении линии ликвидуса в системе появляется кристаллическая фаза и число фаз становится равным двум ($\Phi = 2$). Это кристаллы NH_4HCO_3 и раствор, насыщенный NH_4HCO_3 при 20°C . Число степеней свободы системы в данном состоянии равно единице: $C = 2 + 1 - 2 = 1$.

Это объясняется тем, что с появлением в системе второй фазы в действие вступает зависимость состава жидкой фазы (концентрации насыщенного раствора) от температуры, описываемая на фазовой диаграмме линией ликвидуса.

в) Проведем через точку b ноду. Своим левым концом нода опирается на линию ликвидуса (точка b_1), а правым — на правую ось температур (точка b_2), являющуюся в данном случае и линией солидуса. Приняв в качестве масштаба ось состава, имеем: длина правого плеча рычага $l_2 = 40$ ед., а длина левого $l_1 = 42$ ед.

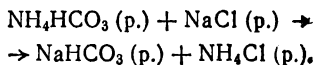
Далее, приняв первоначальную массу раствора равной 1000 кг, по уравнению (66) находим: $m_{\text{ТВ}}/(1 - m_{1\text{В}}) = 42/40$, где $m_{\text{ТВ}}$ — масса осадка NH_4HCO_3 (искомая величина). Решив это выражение относительно $m_{\text{ТВ}}$, получим: $m_{\text{ТВ}} = 0,512 \text{ т} = 512 \text{ кг NH}_4\text{HCO}_3$.

г) Точка c пересечения перпендикуляра, опускаемого из точки a , с линией ликвидуса характеризует появление в системе первых кристаллов NH_4HCO_3 . Этой точке соответствует температура 88°C (определяется по изотерме, проходящей через точку c).

д) Концентрация раствора в конце процесса определяется по точке b_1 на линии ликвидуса. Спроецировав эту точку на ось состава, находим: остаточное содержание NH_4HCO_3 в растворе равно 18 % (масс.).

Задачи и упражнения

1. Определите максимальное число степеней свободы системы, состоящей из хлоридов и гидрокарбонатов натрия и аммония в воде, если в системе установилось равновесие:



Рассчитайте максимальное число фаз в этой системе. Назовите эти фазы.

2. Воспользовавшись фазовой диаграммой (см. рис. 1), опишите физические изменения, происходящие с водой при ее изобарическом нагревании:

а) при давлении P_1 ; б) при давлении P_2 ; в) при давлении P_3 ; г) при давлении P_4 ; д) при давлении P_5 . Как изменяется объем системы при фазовых пере-

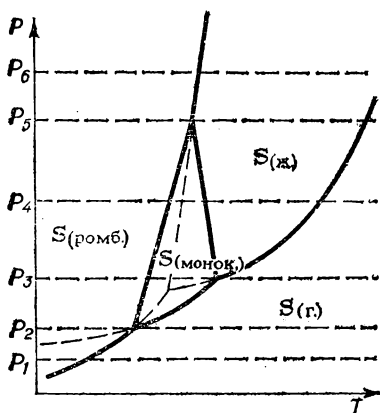


Рис. 3

ходах? Опишите зависимость температуры фазового перехода воды от давления.

3. Воспользовавшись фазовой диаграммой (рис. 3), опишите физические изменения, происходящие с серой при ее изобарическом нагревании: а) при давлении P_1 ; б) при давлении P_2 ; в) при давлении P_3 ; г) при давлении P_4 ; д) при давлении P_5 ?

Ответы обоснуйте, используя уравнение Клаузиуса — Клапейрона.

4. Пользуясь фазовой диаграммой, приведенной в [2, рис. 28.14], определите, сколько кг Si можно получить из

500 кг сплава алюминия с кремнием, содержащего 10 % (масс.) Al, охлаждением его до 600 °С. Каким будет при этом остаточное содержание Si в расплаве?

Ответ: 442 кг; 13,8 % (масс.).

5. Промышленность выпускает две разновидности азотной кислоты: разбавленную 45, 47 и 55 % (масс.) и концентрированную 97 и 98 % (масс.). Воспользовавшись диаграммой, приведенной в [2, рис. 28.21], укажите температуры начала кристаллизации названных сортов азотной кислоты. Какие из них можно хранить в неотапливаемых складских помещениях, если температура зимой понижается до -42°C ?

6. По нижеприведенным данным постройте фазовую диаграмму водного раствора карбамида:

Раствор, насыщенный при 20°C ,	содержит 51,83 % (масс.) карбамида;
» » » 60°C ,	» 71,88 % » » ;
» » » 120°C ,	» 95,0 % » » .

Кристаллизация раствора любой концентрации заканчивается при -12°C ; концентрация последних капель кристаллизующегося раствора равна 32 % (масс.).

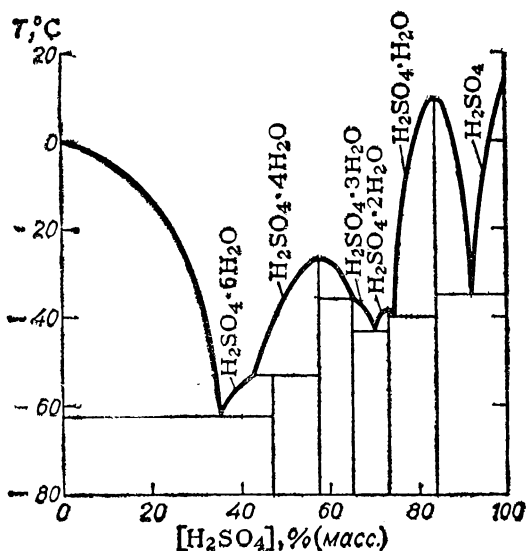


Рис. 4

7. Пользуясь рис. 4, опишите фазовое состояние водного раствора H_2SO_4 при следующих условиях:

- а) 30°C , 20 % (масс.) H_2SO_4 ; б) -10°C , 10 % (масс.) H_2SO_4 ;
- в) -40°C 30 % (масс.) H_2SO_4 ; г) -46°C , 68 % (масс.) H_2SO_4 ;
- д) 7°C , 84 % (масс.) H_2SO_4 ; е) -38°C , 94 % (масс.) H_2SO_4 .

8. Воспользовавшись фазовой диаграммой (рис. 5), определите температуру начала кристаллизации 15 %-го водного рас-

твора поваренной соли. При какой температуре заканчивается кристаллизация этого раствора?

Ответы: -11°C ; -21°C .

9. Пользуясь фазовой диаграммой (рис. 6), определите температуру, до которой следует охлаждать раствор бромид калия (KBr), чтобы осадить из него максимальное количество

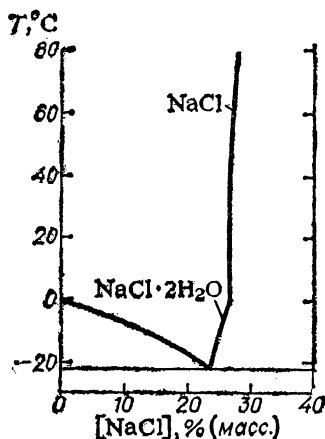


Рис. 5

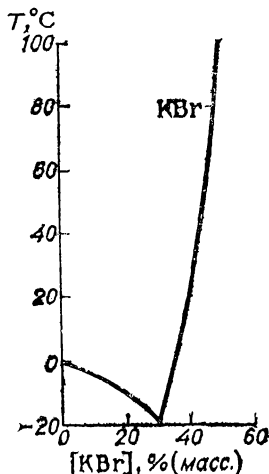


Рис. 6

кристаллов его. Рассчитайте массу продукта, полученного таким способом из 200 кг 50 %-го водного раствора бромида калия. Укажите остаточную концентрацию соли в отводимом центрифугате.

Ответы: 128 кг; 31 % (масс.).

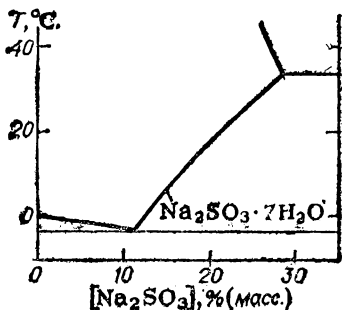


Рис. 7

10. Производство кристаллического сульфита натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) основано на осаждении его из концентрированного при 38°C водного раствора сульфита натрия охлаждением до 15°C . По приведенной на рис. 7 фазовой диаграмме указанной системы определите, сколько кг продукта можно получить таким способом из 1000 кг рас-

твора. Какой при этом будет концентрация соли в фильтрате?

Ответы: 240 кг; 18 % (масс.).

11. Хлорид цинка выпускают в виде 45 %-го водного раствора. Пользуясь фазовой диаграммой (рис. 8), определите температуру начала замерзания такого продукта. При какой

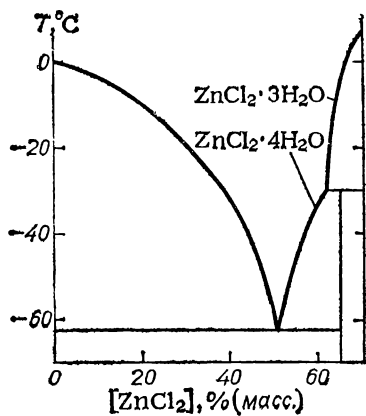


Рис. 8

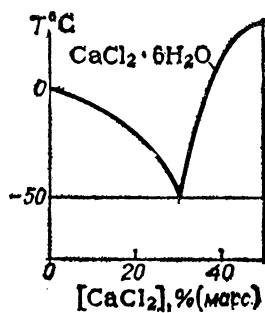


Рис. 9

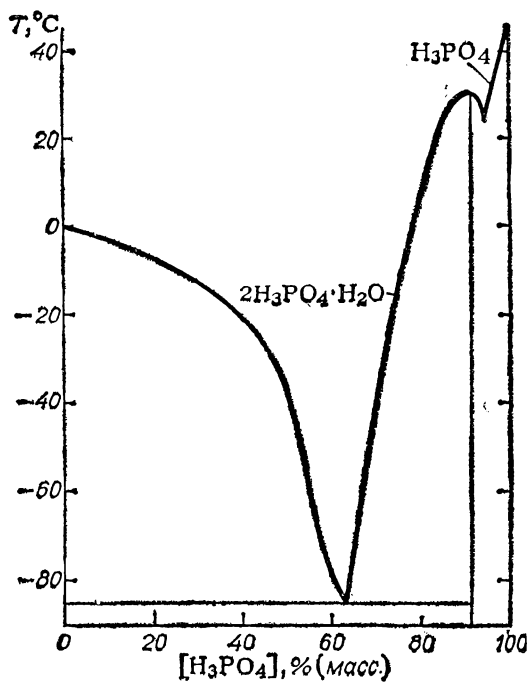


Рис. 10

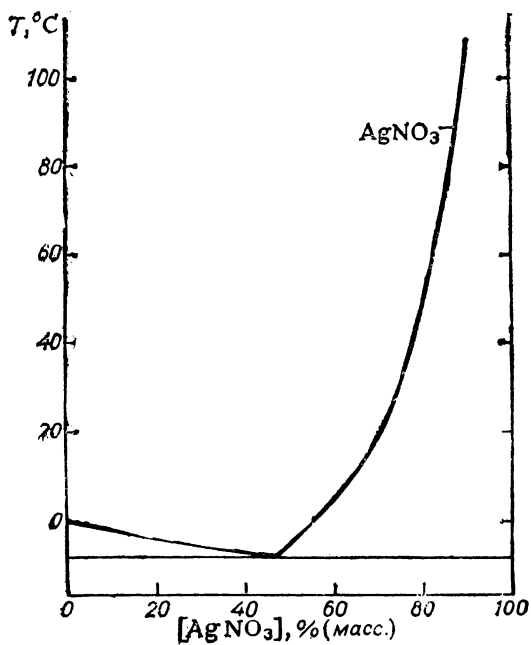


Рис. 11

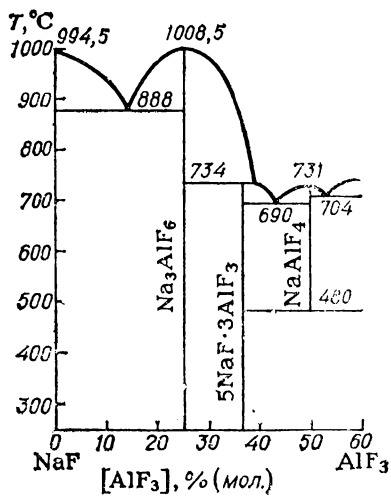


Рис. 12

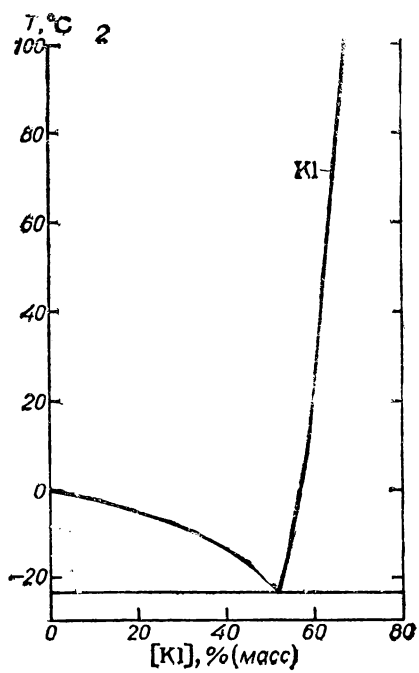
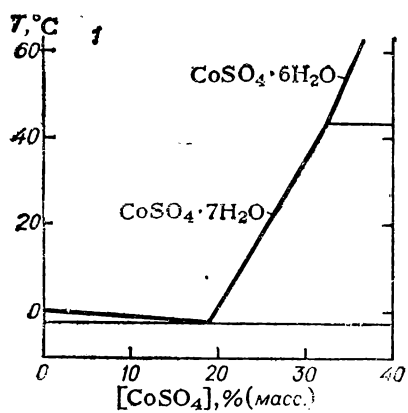


Рис. 13.

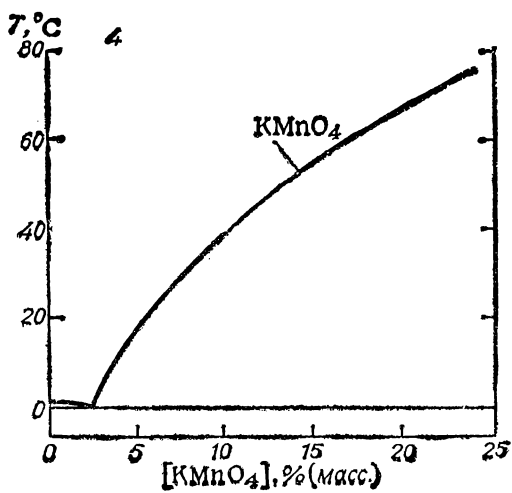
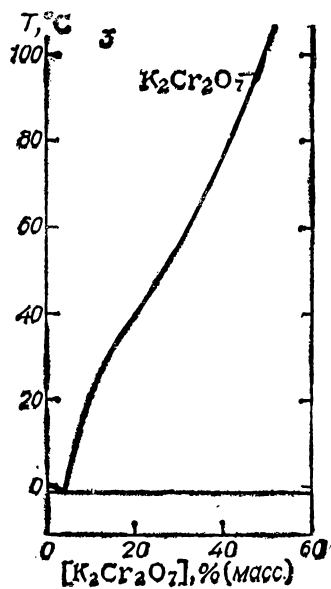


Рис. 13

температуре этот продукт замерзнет окончательно? Какова концентрация ZnCl_2 в последних порциях замерзающего раствора?

Ответы: -41°C ; -62°C ; 51 % (масс.).

12. Водный раствор CaCl_2 часто используют в качестве охлаждающего теплоносителя (хладагент). Пользуясь фазовой диаграммой (рис. 9), определите концентрацию CaCl_2 в хладагенте, приготовленном для максимального охлаждения материала, и достигаемый при этом температурный минимум, допуская, что охлаждение лимитируется лишь температурой начала кристаллизации хладагента.

Ответы: 30 % (масс.); -50°C .

13. Термическая фосфорная кислота содержит не менее 73 % H_3PO_4 . Используя фазовую диаграмму (рис. 10), выясните, можно ли хранить эту кислоту в неотапливаемых складах, если температура воздуха зимой может понижаться до -45°C . Можно ли в таких же условиях содержать пищевую фосфорную кислоту, если ее концентрация ≈ 70 % (масс.)?

Ответ: нельзя; можно.

14. Пользуясь фазовой диаграммой (рис. 11), определите растворимость AgNO_3 при:

- а) 20; б) 40; в) 60; г) 80; д) 100°C .

Ответы: 68,5; 76,3; 81,9; 86,1 и 89,0 % (масс.).

15. Производство алюминия основано на электролизе Al_2O_3 , растворенного в криолите (расплав $\text{NaF} + \text{AlF}_3$). С помощью фазовой диаграммы (рис. 12) определите состав расплава, соответствующий наиболее низкой температуре его кристаллизации, т. е. наиболее экономичному ведению процесса электролиза.

Ответ: 14,3 % (мол.) AlF_3 .

16. По техническим условиям концентрация товарной серной кислоты должна быть в пределах от 91 до 94 % (масс.). Используя фазовую диаграмму (рис. 4), объясните, почему не рекомендуется производство серной кислоты иных концентраций.

17. По фазовым диаграммам составьте рекомендации для проведения очистки перекристаллизацией следующих веществ: а) NH_4HCO_3 (рис. 2); б) KBr (рис. 6); в) Na_2SO_3 (рис. 7); г) AgNO_3 (рис. 11); д) CoSO_4 (рис. 13.1); е) KI (рис. 13.2); ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (рис. 13.3); з) KMnO_4 (рис. 13.4). Укажите состав образующихся кристаллов.

18. Пользуясь фазовой диаграммой (рис. 14), определите, какое вещество и в каком количестве можно извлечь из 500 кг сплава, охлаждением его от 850 до 506°C , состоящего из:

- а) 20 % (мол.) NaCl и 80 % (мол.) CaCl_2 ; б) 20 % (мол.) CaCl_2 и 80 % (мол.) NaCl .

Ответы: 306 кг NaCl ; б) 294 кг CaCl_2 .

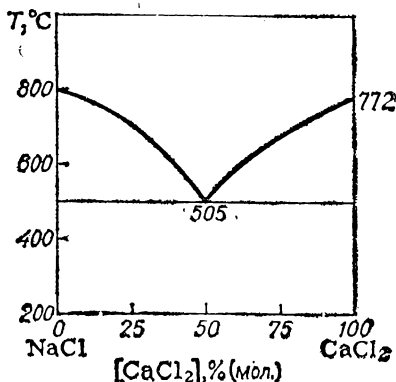


Рис. 14

19. Образец морской воды, содержащей 3,5 % NaCl, охлаждали до -17°C . При $-1,91^{\circ}\text{C}$ появились первые кристаллы, а к концу охлаждения концентрация соли стала равной 19 % масс.

Пользуясь диаграммой (рис. 5), ответьте, каков состав образовавшихся при охлаждении кристаллов и почему произошло концентрирование раствора.

IV. 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Термодинамика растворения

[1, стр. 200—204]

Для упрощения изучения образования растворов подразделяют на две протекающие одновременно основные стадии: физическую и химическую. Первая заключается в рассредоточении растворяемого вещества в объеме растворителя и подобна фазовому превращению растворяемого вещества (плавление, конденсация и т. п.). Вторая заключается в химическом взаимодействии растворяемого вещества с растворителем, сопровождающемся образованием малоустойчивых соединений переменного состава, называемых *сольватами*. Вследствие этого изменение энтальпии системы (ΔH_p) при образовании растворов, проявляющееся в форме *теплоты растворения*, складывается из ее изменений в физической (ΔH_ϕ) и химической (ΔH_c) стадиях процесса:

$$\Delta H_p = \Delta H_\phi + \Delta H_c. \quad (67)$$

Подобным же образом изменение энтропии системы (ΔS_p) при образовании растворов может быть представлено в виде суммы:

$$\Delta S_p = \Delta S_\phi + \Delta S_c + \Delta S_{см}, \quad (68)$$

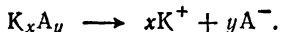
где ΔS_ϕ и ΔS_c — изменения энтропии системы в физической и химической стадиях процесса; $\Delta S_{см}$ — изменение энтропии, происходящее при смешении растворяемого вещества с растворителем [см. (32в)].

Теплота растворения зависит от природы компонентов системы и концентрации образующегося раствора. Она может принимать как положительные ($\Delta H_p > 0$), так и отрицательные ($\Delta H_p < 0$) значения. Энтропия системы при образовании растворов в большинстве случаев растет ($\Delta S_p > 0$). Исключением является лишь растворение газов в жидкостях, где энтропия системы убывает ($\Delta S_p < 0$). Изобарный потенциал (энергия Гиббса) системы при образовании растворов всегда убывает ($\Delta G_p < 0$), что подтверждается самопроизвольностью этого процесса.

Растворы электролитов

[1, стр. 204—207]

Электролиты, в отличие от неэлектролитов, при растворении *диссоциируют на ионы*:



Глубина этого процесса зависит от природы системы, температуры и контролируется законом действия масс:

$$K_d = [K^+]^x [A^-]^y / [K_xA_y]. \quad (69)$$

Здесь $[K^+]$, $[A^-]$ и $[K_xA_y]$ — равновесные концентрации катионов, анионов и молекулярных частиц в растворе; K_d — термодинамическая характеристика диссоциации электролита в растворе, называемая *константой электролитической диссоциации*.

Значение K_d зависит от природы компонентов раствора, его концентрации и температуры (см. Приложение 1.8).

В качестве более упрощенной характеристики состояния электролита в растворе на практике используют *степень электролитической диссоциации* α , представляющую собой отношение числа N_d распавшихся (продиссоциировавших) на ионы молекул к начальному числу N_n молекул электролита в растворе:

$$\alpha = N_d / N_n.$$

Степень электролитической диссоциации так же, как и константа диссоциации, зависит от природы компонентов раствора, его концентрации и температуры. Для бинарного слабого ($\alpha < 0,05$) электролита типа КА существует зависимость, названная *законом разбавления Оствальда*:

$$K_d = \alpha^2 / (1 - \alpha), \quad (70)$$

где c — аналитическая концентрация электролита в растворе, моль/л.

Кинетические свойства раствора зависят от его так называемой *частичной концентрации* c_q , выражающей число моль частиц (молекул, ионов и т. п.) растворенного вещества в единичном объеме раствора. В растворах неэлектролитов частичная концентрация совпадает с аналитической ($c_q = c$), а в растворах электролитов она больше аналитической концентрации ($c_q > c$) и определяется эмпирическим соотношением:

$$c_q = ic,$$

где i — изотонический коэффициент раствора (коэффициент Вант-Гоффа):

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (71)$$

где v — число ионов, на которое диссоциирует молекула электролита при растворении.

Для строгой характеристики свойств растворов используется специальная величина — *активность* a , выражающая эффективную, термодинамическую концентрацию электролита в растворе и определяемая простым соотношением:

$$a_i = \gamma_i c_i \text{ [моль/л]}, \quad (72)$$

где γ_i и c_i — коэффициент активности и аналитическая концентрация, в моль/л (M) вещества i в рассматриваемом растворе.

Коэффициент активности зависит от многих факторов, важнейший из которых *ионная сила* μ раствора и валентность z_i ионов i электролитов в рассматриваемом растворе. Приближенное значение коэффициента активности γ_i иона i в достаточно разбавленном растворе можно рассчитать по эмпирической формуле:

$$\lg \gamma_i = - z_i^2 \sqrt{\mu} / 2 \quad (73)$$

или определить по специальной таблице (см. Приложение 1. 9).

Приближенное значение ионной силы μ разбавленного раствора электролитов [для расчета γ_i по формуле (73)] можно определить по эмпирической формуле:

$$\mu = \sum (c_i z_i^2) / 2. \quad (74)$$

Осмотическое давление

[1, стр. 208—210]

Если осмос направлен в раствор, помещенный в ограниченный объем пространства, то в этом растворе возникает давление π , противодействующее осмосу и называемое *осмотическим давлением*. Значение осмотического давления, возникающего в разбавленном растворе, взаимодействующем через мембрану с чистым растворителем, рассчитывается по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = icRT \cdot 10^3 \text{ [Па]}, \quad (75)$$

где i , c и T — изотонический коэффициент, молярность и абсолютная температура раствора; R — молярная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К).

В растворах неэлектролитов $i = 1$. Это позволяет использовать выражение (75) для осмометрического определения молярной массы M растворимого низкомолекулярного неэлектролита:

$$M = mRT/(\pi V) \text{ [кг/моль]}, \quad (75a)$$

где m — масса образца исследуемого вещества; V — объем раствора (практически равен объему взятого для опыта растворителя),

Закон Рауля. Криоскопия. Эбулиоскопия

[1, стр. 210—214]

При растворении нелетучего вещества 2 в летучей жидкости 1 давление насыщенного пара над жидкостью понижается пропорционально молярной доле x_2 растворенного в жидкости вещества:

$$\Delta P_1 = P_1^0 - P_1 = iP_1^0 x_2, \quad (76)$$

где P_1^0 и P_1 — давление насыщенного пара над чистой жидкостью 1 и над раствором нелетучего вещества 2 в ней; i — изотонический коэффициент раствора.

Понижение давления насыщенного пара над жидкостью при растворении в ней нелетучего вещества приводит к понижению температуры начала ее кристаллизации и повышению температуры начала ее кипения:

$$\Delta T_{кр} = iK_{кр}m \quad (77a); \quad \Delta T_{кип} = iK_{э}m, \quad (77b)$$

где $K_{кр}$ и $K_{э}$ — криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные (приводятся в справочниках, см. также Приложение 1.10); m и i — молярность и изотонический коэффициент образующегося раствора.

Воспользовавшись зависимостью:

$$m = g'/(Mg),$$

в которой g' и M — масса навески и молярная масса растворенного вещества, а g — масса растворителя, преобразуем выражения (77a) и (77b):

$$M = iK_{кр}g'/(g\Delta T_{кр}); \quad (78a)$$

$$M = iK_{э}g'/(g\Delta T_{кип}). \quad (78b)$$

Последние выражения используют при криоскопическом и эбулиоскопическом определениях молярной массы низкомолекулярных неэлектролитов (когда $i = 1$).

Перегонка

[1, стр. 215—226]

Если все компоненты раствора летучие, то, согласно закону Рауля, давление насыщенного пара каждого из них над раствором будет пропорционально его молярной доле в растворе. Так, для двухкомпонентного раствора имеем:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad \text{и} \quad P_2 = P_2^0 x_2.$$

Если $P_1^0 \neq P_2^0$, то следует ожидать, что равновесный состав пара над раствором будет отличаться от состава раствора. Действительно, относительные содержания y_1 и y_2 компонентов 1 и 2 в паре над раствором в равновесной системе связаны с их относительными содержаниями x_1 и x_2 в растворе соотношением:

$$y_1/y_2 = (P_1^0/P_2^0) (x_1/x_2) = \alpha (x_1/x_2), \quad (79)$$

где $\alpha = P_1^0/P_2^0$ — коэффициент относительной летучести компонентов 1 и 2; выражает относительную испаряемость компонента 1 в сравнении с испаряемостью компонента 2.

Из выражения (79) следует, что равновесный состав пара над раствором зависит от коэффициента α : если $\alpha > 1$, то пар над раствором обогащен в сравнении с раствором компонентом 1, а если $\alpha < 1$, то — компонентом 2.

Выражение (79) приемлемо для описания идеальных растворов, а также растворов, близких по свойствам к идеальным. При рассмотрении растворов, значительно отличающихся от идеальных, рекомендуется пользоваться фазовыми диаграммами (см., например, рис. 18). Необходимо, однако, отметить, что во всех случаях без исключения свойства растворов летучих веществ согласуются с *первым законом Коновалова*:

пар над раствором в состоянии равновесия обогащен в сравнении с раствором тем компонентом, добавление которого к раствору повышает давление пара над раствором.

Замечательной особенностью смеси взаимонерастворимых веществ является независимость давления насыщенных паров над ее поверхностью от содержания ее компонентов в смеси. Поэтому температура кипения такой смеси всегда ниже температуры кипения самого низкокипящего из ее компонентов и при кипячении смеси остается постоянной до тех пор, пока не изменится число ее компонентов (например, в результате выкипания). Равновесный состав пара над такой смесью определяется соотношением:

$$x = m_1/m_2 = P_1^0 M_1 / (P_2^0 M_2), \quad (80)$$

где $x = m_1/m_2$ — расходный коэффициент пара; m_1 и m_2 — массы в паровой фазе, P_1^0 и P_2^0 — давления насыщенных паров, M_1 и M_2 — молярные массы компонентов 1 и 2 в смеси.

Это свойство смеси взаимонерастворимых веществ положено в основу *перегонки с водяным паром*, позволяющей с помощью воды (компонент 1) очищать перегонкой высококипящее вещество (компонент 2), не смешивающееся с водой.

Закон Генри. Абсорбция

[1, стр. 226—229]

Поглощение газов жидкостью (растворение газов в жидкости) называется *абсорбцией*. Количественной характеристикой абсорбции служит *коэффициент абсорбции* α , выражающий приведенный к нормальным условиям (273 К, 101 325 Па) объем газа, поглощенного при данной температуре и нормальном давлении (101 325 Па) единичным объемом жидкости. Значение α зависит от температуры, природы газа и природы жидкости, абсорбирующей рассматриваемый газ (см. [2, табл. 19 и Приложение I.11]).

Зависимость абсорбции от давления описывается законом Генри (для индивидуальных газов) и законом Генри — Дальтона (для идеальных газовых смесей), согласно которым:

количество абсорбировавшегося газа прямо пропорционально его давлению (парциальному давлению, если абсорбция осуществляется из газовой смеси).

Исходя из вышесказанного, масса m_i газа i , абсорбированного при давлении P заданным объемом $V_{\text{ж}}$ жидкости (абсорбент), рассчитывается по формуле:

$$m_i = M_i \alpha_i x_i V_{\text{ж}} P / (P_0 \cdot 2,24 \cdot 10^{-2}) \text{ [кг]}, \quad (81)$$

где M_i , α_i и x_i — молярная масса (в кг/моль), коэффициент абсорбции и молярная доля абсорбирующегося газа i в газовой смеси; P_0 — значение нормального давления (101 325 Па); $2,24 \cdot 10^{-2}$ — значение нормального молярного объема идеального газа (в м³/моль).

Закон распределения. Экстракция

[1, стр. 229—231]

В равновесной гетерогенной системе растворяемое вещество, независимо от его количества, распределяется по фазам системы так, что отношение K концентрации c_1 этого вещества в одной из фаз системы к концентрации c_2 этого вещества в другой фазе системы остается неизменным:

$$c_1/c_2 = K^*. \quad (82)$$

Описанная закономерность называется *законом распределения*, а коэффициент K в выражении (82) — *коэффициентом распределения*. На этом законе основана *экстракция* — извлечение растворенного вещества из раствора (или другого материала) селективным растворителем — *экстрагентом*. Раствор извлекаемого вещества в экстрагенте называется *экстрактом*. Материал (исходный раствор) после извлечения из него растворенного вещества называется *рафинатом*.

Экстракцию обычно ведут ступенчато, n -кратно обрабатывая малыми объемами V_s экстрагента относительно большой объем V_0 материала (раствора), содержащего извлекаемое вещество. Остаточное содержание (масса) g_n растворенного вещества в обработанном материале (в рафинате) рассчитывается по формуле:

$$g_n = g_0 \left(\frac{KV_0}{V_s + KV_0} \right)^n, \quad (82a)$$

* Точнее $(c_1)\omega/c_2 = K$, где ω — постоянная, зависящая от природы и температуры системы (*уравнение Шилова*).

где g_0 — первоначальное содержание (масса) извлекаемого вещества в обрабатываемом материале (растворе); K — коэффициент распределения (отношение равновесной концентрации извлекаемого вещества в рафинате к его концентрации в экстракте).

Пример 1. В горизонтальном шнековом растворителе готовится 24,2 %-й раствор LiCl . Рассчитайте тепловой режим работы аппарата, если его производительность равна $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ раствора.

Решение. Рассчитаем вначале моляльность m получаемого раствора:

$$m = g'/gM = 24,2/(75,8 \cdot 0,0425) = 7,5 \text{ Мл},$$

где g' и g — содержание LiCl и H_2O в получаемом растворе, в % (масс.); $M = 0,0425$ — молярная масса LiCl , в кг/моль.

Далее из [2, табл. 31] находим значение интегральной теплоты растворения LiCl с образованием раствора, моляльность которого равна $m = 7,5 \text{ Мл}$. Требуемого значения в указанной таблице нет. Тогда находим его интерполяцией по ближайшим (соседним) данным таблицы:

$$\text{при } m = 7,0 \text{ Мл} \quad \Delta H_p = -31,63 \text{ кДж/моль};$$

$$\text{при } m = 8,0 \text{ Мл} \quad \Delta H_p = -30,79 \text{ кДж/моль}.$$

Искомое значение ΔH_p находится посередине — между значениями ΔH_p , соответствующими $m = 7,0$ и $m = 8,0 \text{ Мл}$:

$$\Delta H_p = -(31,63 + 30,79)/2 = -31,21 \text{ кДж/моль}.$$

Это значит, что при растворении 1 моль LiCl в воде с образованием 24,2 %-го раствора освобождается (выделяется в форме теплоты) 31,21 кДж.

Рассчитаем количество вещества LiCl , содержащегося в часовой выработке аппарата. Для этого из [2, табл. 11] найдем значение плотности ρ 24,2 %-го раствора LiCl : $\rho = 1140 \text{ кг/м}^3$. Отсюда масса G раствора, получаемого за 1 час работы аппарата, равна:

$$G = V\rho = 120 \cdot 1140 = 1,389 \cdot 10^5 \text{ кг}.$$

Масса m_c LiCl , содержащегося в этом количестве раствора, равна:

$$m_c = 1,368 \cdot 10^5 \cdot 24,2/100 = 3,311 \cdot 10^4 \text{ кг}.$$

Это составляет количество вещества n , равное:

$$n = 3,311 \cdot 10^4/0,0425 = 7,790 \cdot 10^5 \text{ моль}.$$

Значение Q энергии, освобождающейся при растворении такого количества LiCl с образованием раствора, концентрацией 24,2 %, равно:

$$Q = 7\,790 \cdot 10^3 \cdot 31,21 = 2,431 \cdot 10^7 \text{ кДж.}$$

Итак, для нормальной работы шнекового растворителя в рассмотренных условиях необходимо обеспечить теплоотвод от аппарата, равный $2,431 \times 10^7$ кДж/ч.

Пример 2. При растворении $2,100 \cdot 10^{-3}$ кг NH_4NO_3 в $2,025 \cdot 10^{-1}$ кг воды температура в калориметре понизилась на $0,50^\circ\text{C}$. Рассчитайте интегральную теплоту растворения NH_4NO_3 в данных условиях. Укажите молярность образующегося раствора. Теплоемкостью деталей калориметра можно пренебречь.

Решение. Температура в калориметре понижается, значит, энергия отнимается от частей калориметра и поглощается образующимися при растворении сольватами и ионами NH_4^+ и NO_3^- , т. е. преобразуется из тепловой формы в химическую.

Количество Q^- энергии, сообщаемое образующимся частицам материалом калориметра, определяется по понижению его температуры. В данном случае оно равно:

$$Q^- = (C_c m_c / M_c + C_v m_v / M_v) \Delta T,$$

где m_c и m_v — массы, M_c и M_v — молярные массы, C_c и C_v — молярные теплоемкости растворяемой соли и воды; ΔT — изменение температуры калориметра (раствора) в ходе опыта.

Количество Q^+ энергии, поглощаемой образующимися при растворении соли микрочастицами, равно:

$$Q^+ = n \Delta H_p,$$

где n — количество вещества растворяемой соли; ΔH_p — интегральная теплота растворения соли.

Согласно первому закону термодинамики: $Q^+ = -Q^-$.

По условиям задачи имеем: $m_c = 2,100 \cdot 10^{-3}$ кг; $m_v = 2,025 \cdot 10^{-1}$ кг; $\Delta T = -0,50$ К. Из [2, табл. 44] находим: $C_c = 139,33$ Дж/(моль·К); $C_v = 75,30$ Дж/(моль·К). Значения молярных масс NH_4NO_3 и H_2O : $M_c = 0,080$ кг/моль и $M_v = 0,018$ кг/моль. Исходя из имеющихся данных, рассчитаем количество вещества n_c в навеске испытуемой соли:

$$n_c = m_c / M_c = 2,100 \cdot 10^{-3} / 0,080 = 2,625 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

Окончательно, подставляя соответствующие значения в вышеприведенные выражения, получаем:

$$Q^- = (139,33 \cdot 2,100 \cdot 10^{-3} / 0,080 + 75,30 \cdot 0,2025 / 0,018) (-0,50) = \\ = -425,39 \text{ Дж};$$

$$\Delta H_p = -Q^- / n_c = -(-425,39) / (2,625 \cdot 10^{-2}) = 162 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

Моляльность раствора, полученного при проведении опыта, равна:

$$m = m_c / (m_b M_c) = 2,100 \cdot 10^{-3} / (0,2025 \cdot 0,080) = 0,130 \text{ Мл.}$$

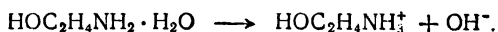
Пример 3. Для абсорбционной очистки технологических газов от CO_2 и H_2S используется 15 %-й водный раствор моноэтаноламина ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$). Рассчитайте степень электролитической диссоциации моноэтаноламина в этом растворе, изотонический коэффициент раствора, концентрации ионов OH^- и H^+ и активность ионов OH^- в нем. Плотность раствора принять равной 1004 кг/м³.

Решение. Вначале определим молярность раствора моноэтаноламина:

$$c = \rho / (M \cdot 100) = 15 \cdot 1004 / (0,061 \cdot 100) = 2469 \text{ моль/м}^3 = 2,47 \text{ М.}$$

Здесь ρ и g — плотность (кг/м³) и концентрация [% (масс.)] раствора моноэтаноламина; M — молярная масса моноэтаноламина, в кг/моль.

Моноэтаноламин диссоциирует в воде на два одновалентных иона по уравнению:



Константа диссоциации K_d моноэтаноламина в рассматриваемых условиях равна $3,0 \cdot 10^{-5}$ [2, табл. 75].

Преобразуем формулу (70), сообщая ей вид квадратного уравнения:

$$c\alpha^2 + K_d\alpha - K_d = 0.$$

Подставив в полученное выражение значения K_d и c , решим квадратное уравнение относительно α :

$$2,47\alpha^2 + 3,0 \cdot 10^{-5}\alpha - 3,0 \cdot 10^{-5} = 0;$$

$$\alpha_{1,2} = -3,0 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 2,47) \pm$$

$$\pm \sqrt{[3,0 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 2,47)]^2 + 3,0 \cdot 10^{-5} / 2,47};$$

$$\alpha_1 = -3,49 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha_2 = 3,48 \cdot 10^{-3}.$$

Отрицательный корень уравнения не имеет физического смысла, поэтому его отбрасываем и заключаем, что степень диссоциации моноэтаноламина в рассматриваемом растворе равна $3,48 \cdot 10^{-3}$.

Значения α лучше всего определять, решая квадратное уравнение с помощью ПМК по программе, рассмотренной при решении Примера 5 в разд. II.6.

Допуская, что ожидаемое значение α очень мало, так что разность $(1 - \alpha)$ в выражении (70) можно принять равной единице, получим:

$$\alpha = \sqrt{K_d/c} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-5}/2,47} = 3,48 \cdot 10^{-3}.$$

Результат последнего (приближенного) вычисления практически совпал с полученным ранее результатом точного расчета.

Значение изотонического коэффициента раствора рассчитывается по формуле (71):

$$i = 1 + 3,48 \cdot 10^{-3} (2 - 1) = 1,003.$$

Концентрация ионов OH^- , образующихся в результате диссоциации моноэтаноламина, рассчитываем по степени диссоциации:

$$\alpha = N_d/N_n = c_d/c_n,$$

где c_n — концентрация моноэтаноламина, c_d — концентрация ионов OH^- (также и катионов), образующихся в результате диссоциации моноэтаноламина в растворе.

Отсюда:

$$[\text{OH}^-] = c_d = \alpha c_n = 3,48 \cdot 10^{-3} \cdot 2,47 = 8,60 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Для расчета концентрации ионов H^+ в рассматриваемом растворе воспользуемся известным соотношением: $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, из которого следует:

$$[\text{H}^+] = 10^{-14}/(8,60 \cdot 10^{-3}) = 1,16 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Для определения активности ионов OH^- в растворе рассчитаем по формуле (74) ионную силу раствора:

$$\mu = (1,16 \cdot 10^{-12} \cdot 1 + 2 \cdot 8,60 \cdot 10^{-3})/2 = 8,60 \cdot 10^{-3} \approx 1,0 \cdot 10^{-2}.$$

(Здесь учтены все присутствующие в растворе ионы: H^+ , OH^- и $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$.)

Затем по *Приложению I.9* находим приближенное значение коэффициента активности одновалентных

ионов: $\gamma = 0,89$. Более точное значение γ можно рассчитать, воспользовавшись формулой (73):

$$\gamma = \text{antilg}(-1^2 \cdot \sqrt{8,60 \cdot 10^{-3}/2}) = 0,90.$$

В заключение, воспользовавшись формулой (72), рассчитываем значение активности ионов OH^- в рассматриваемом растворе:

$$a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-} = 0,90 \cdot 8,60 \cdot 10^{-3} = 7,74 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Пример 4. Рассчитайте активности ионов Fe^{3+} , SO_4^{2-} и Cl^- в водном растворе, содержащем $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,010М) и FeCl_3 (0,008 М). При расчетах исходить из допущения, что рассматриваемые соли в данных условиях диссоциируют полностью.

Решение. При полной диссоциации каждая молекула $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ «поставляет» в раствор два иона Fe^{3+} и три иона SO_4^{2-} , а каждая молекула FeCl_3 — один ион Fe^{3+} и три иона Cl^- . Следовательно, концентрации указанных ионов в растворе таковы:

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,010 \cdot 2 + 0,008 = 0,028 \text{ М;}$$

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,010 \cdot 3 = 0,030 \text{ М;} \quad c_{\text{Cl}^-} = 0,008 \cdot 3 = 0,024 \text{ М.}$$

Используя полученные результаты, по формуле (74) рассчитаем ионную силу рассматриваемого раствора:

$$\mu = (0,028 \cdot 3^2 + 0,030 \cdot 2^2 + 0,024 \cdot 1^2)/2 = 0,2.$$

По полученным данным, воспользовавшись *Приложением 1.9*, найдем значения коэффициентов активностей рассматриваемых ионов в водном растворе:

для Fe^{3+} — $\gamma = 0,04$;

для SO_4^{2-} — $\gamma = 0,24$;

для Cl^- — $\gamma = 0,70$.

Далее по формуле (72) рассчитываем активности этих ионов:

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,030 \cdot 0,24 = 0,007 \text{ М;} \quad a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,028 \cdot 0,04 = 0,001 \text{ М;}$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0,024 \cdot 0,70 = 0,017 \text{ М.}$$

Пример 5. Сточные воды, содержащие до 0,10 % растворенного SrBr_2 , подвергаются очистке обратным осмосом через полиамидную мембрану при 20 °С и рабочем давлении 9,1 МПа. Рассчитайте содержание соли в концентрате, отводимом от установки очистки, если рабочее давление в три раза превышает

осмотическое давление этого концентрата. Какая часть отработанных вод может быть возвращена после такой очистки производству? Плотности растворов принять равными 1000 кг/м^3 , а степень диссоциации электролита считать равной 0,86.

Решение. По условиям задачи осмотическое давление π отводимого от аппарата концентрата равно: $\pi = 9,1/3 = 3,03 \text{ МПа}$. Из уравнения (75) находим, что молярная концентрация этого концентрата равна:

$$c = \pi / (iRT) = 3,03 \cdot 10^6 / (3,58 \cdot 8,314 \cdot 293) = 347,4 \text{ моль/м}^3,$$

где $i = 1 + 0,86 \cdot (4 - 1) = 3,58$ — изотонический коэффициент концентрата [рассчитывается по формуле (71)]; T — температура системы ($20^\circ\text{C} = 293 \text{ К}$).

Содержание g_{CrBr_3} в этом концентрате:

$$g_{\text{CrBr}_3} = cM \cdot 100/\rho = 347,4 \cdot 0,292 \cdot 100/1000 = 10,14 \% \text{ (масс.)},$$

где M — молярная масса CrBr_3 (кг/моль); ρ — плотность рассматриваемого раствора (кг/м^3).

Один м^3 этого концентрата содержит: $m_c = 10,14 \cdot 100/1000 = 101,4 \text{ кг}$ соли. Такое количество соли содержалось в объеме V_0 исходного раствора (перед поступлением на очистку), равном:

$$V_0 = 100m_c / (g_n \rho) = 100 \cdot 101,4 / (0,1 \cdot 1000) = 101,4 \text{ м}^3,$$

где g_n — концентрация соли в исходном растворе (на входе в аппарат), в % (масс.).

Отсюда следует, что объем $V_{\text{оч}}$ очищенной воды, выходящей из аппарата, равен:

$$V_{\text{оч}} = V_0 - 1,0 = 101,4 - 1,0 = 100,4 \text{ м}^3,$$

что составляет: $r \% = 100,4 \cdot 100/101,4 = 99,0 \% \text{ (об.)}$.

Пример 6. Сточные воды от коллоидно-диспергированного катализатора очищают ультрафильтрацией. Рассчитайте рабочее давление процесса, обеспечивающее отделение от сточных вод взвеси, содержащей 60 % катализатора, если плотность катализатора 4200 кг/м^3 , средний диаметр взвешенных частиц 60 нм, а рабочее давление процесса превышает осмотическое давление отделяемого концентрата в ≈ 100 раз. Плотность концентрата принять равной 2600 кг/м^3 .

Решение. Масса 1 м^3 отделяемой взвеси плотностью 2600 кг/м^3 равна 2600 кг и содержит $m_k = 2600 \cdot 60/100 = 1560 \text{ кг}$ катализатора. Собственный объем V_k такой массы катализатора равен:

$$V_k = m_k / \rho_k = 1560/4200 = 0,3706 \text{ м}^3,$$

где ρ_k — плотность катализатора.

Средний объем $V_{\text{ч}}$ частичек катализатора во взвеси рассчитаем, исходя из их геометрических размеров:

$$V_{\text{ч}} = \pi D^3/6 = 3,14 (6,0 \cdot 10^{-8})^3/6 = 1,130 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3,$$

где D — средний диаметр частичек, в м.

Отсюда: число $N_{\text{ч}}$ частичек в 1 м^3 отделяемой концентрированной взвеси равно:

$$N_{\text{ч}} = V_{\text{к}}/V_{\text{ч}} = 0,3706/(1,130 \cdot 10^{-22}) = 3,280 \cdot 10^{21} \text{ частиц.}$$

Отсюда, принимая во внимание, что $N_A = 0,022 \times 10^{23}$ частиц составляет 1 моль вещества, рассчитаем частичную концентрацию $c_{\text{ч}}$ диспергированного катализатора в отделяемой взвеси:

$$c_{\text{ч}} = N_{\text{ч}}/N_A = 3\,280 \cdot 10^{21} / (0,022 \cdot 10^{23}) = 5,446 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

В заключение по уравнению (75) рассчитываем осмотическое давление π отделяемой взвеси катализатора:

$$\pi = c_{\text{ч}}RT = 5,446 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 293 = 13,27 \text{ Па.}$$

Итак, рабочее давление P рассматриваемого процесса ультрафильтрации равно:

$$P = 100\pi = 100 \cdot 13,27 = 1327 \text{ Па.}$$

Пример 7. Давление насыщенного пара над 10,0 %-м по массе водным раствором Na_2SO_4 при 40°C равно 53,6 мм рт. ст. Рассчитайте степень электролитической диссоциации этой соли в данных условиях.

Решение. По условиям задачи в 100 г раствора содержится 10,0 г Na_2SO_4 и 90,0 г H_2O . Молярные массы $M_1 \text{ H}_2\text{O}$ и $M_2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ равны 0,018 и 0,142 кг/моль. Отсюда: в 100 г раствора содержится:

$$n_1 = 0,090/0,018 = 5,000 \text{ моль H}_2\text{O} \quad \text{и} \quad n_2 = 0,010/0,142 = 0,0704 \text{ моль Na}_2\text{SO}_4.$$

Следовательно, молярная доля Na_2SO_4 в растворе равна:

$$x_2 = n_2/(n_1 + n_2) = 0,0704/(0,0704 + 5,000) = 0,0139.$$

По [2, табл. 21] находим значение P_1^0 давления насыщенного пара воды при 40°C : $P_1^0 = 55,32$ мм рт. ст.

Используя имеющиеся данные, по формуле (76) рассчитаем изотонический коэффициент i :

$$i = (P_1^0 - P_1)/(P_1^0 x_2) = (55,32 - 53,6)/(55,32 \cdot 0,0139) = 2,20.$$

В заключение, воспользовавшись выражением (71), рассчитываем значение искомой величины:

$$\alpha = (i - 1)/(v - 1) = (2,20 - 1)/(3 - 1) = 0,60,$$

где $v = 3$ — число ионов, образующихся при электролитической диссоциации молекулы Na_2SO_4 .

Пример 8. Раствор, содержащий 2,606 г исследуемого вещества в 41,480 г хлороформа, закипает в эбулиоскопе при $59,45^\circ\text{C}$. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества, если при растворении в хлороформе оно не диссоциирует на ионы. Атмосферное давление при проведении опыта было равно 760 мм рт. ст.

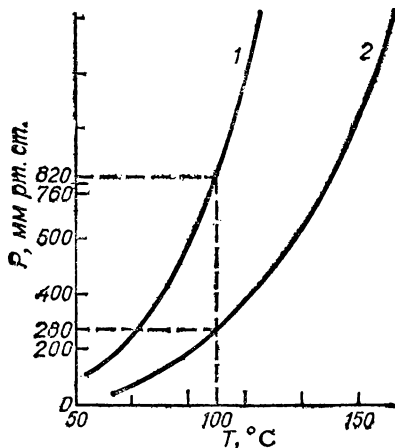


Рис. 15

Решение. Искомую величину рассчитываем по формуле (786). Значение нормальной (при 760 мм рт. ст.) температуры кипения $T_{\text{кип}}^0$ и эбулиоскопической постоянной K_b хлороформа возьмем из *Приложения 1*. $10: T_{\text{кип}}^0 = 61,12^\circ\text{C}$ и $K_b = 3,802$.

Подставив соответствующие значения в формулу (786), получаем:

$$M = 3,802 \cdot 2,606 / [41,480 (61,12 - 59,45)] = 0,1430 \text{ кг/моль}.$$

Пример 9. Определите коэффициент относительной летучести пропанола в смеси с этилбензолом при 100°C (температура верха ректификационной колонны для разделения этой смеси). Рассчитайте состав пара над этой смесью в условиях ее кипения при 100°C и 750 мм рт. ст.

Решение. По данным *Приложения 1.3* строим графики зависимостей $P^0 = f(T)$ для пропанола и этилбензола (рис. 15, кривые 1 и 2). По кривой 1 определяем давление P_1^0 насыщенного пара пропанола при 100°C — оно равно 820 мм рт. ст., а по кривой 2 давление P_2^0 насыщенного пара этилбензола при 100°C — оно равно 280 мм рт. ст.

Отсюда следует, что коэффициент относительной летучести α пропанола в смеси с этилбензолом равен:

$$\alpha = P_1^0/P_2^0 = 820/280 = 2,93 > 1.$$

Преобразование выражения (79) дает:

$$x_1 = (P_{\text{см}} - P_2^0)/(P_1^0 - P_2^0) \quad (79a);$$

$$y_1 = P_1^0 x_1 / P_{\text{см}} \quad (79б)$$

где $P_{\text{см}}$ — общее давление паров над смесью (в условиях кипения смеси оно равно внешнему давлению).

Подставляя данные в вышеприведенные формулы, получим:

молярная доля x_1 пропанола в жидкости равна —

$$x_1 = (750 - 280)/(820 - 280) = 0,87;$$

молярная доля y_1 пропанола в паре над жидкостью равна —

$$y_1 = 820 \cdot 0,87 / 750 = 0,96.$$

Отсюда: молярные доли этилбензола в жидкости (x_2) и в паре (y_2) равны:

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,87 = 0,13; \quad y_2 = 1 - y_1 = 1 - 0,96 = 0,04.$$

Примечание: В целях экономии можно ограничиться построением лишь области графика $P^0 = f(T)$ вблизи рассматриваемой температуры.

Пример 10. Диизоамиловый эфир от высококипящих примесей очищают перегонкой с водяным паром или вакуумной перегонкой. Выясните:

а) при какой температуре и с каким расходным коэффициентом пара будет проходить перегонка этого эфира с водяным паром; б) при каком вакууме температура вакуумной перегонки этого эфира будет такой же, что и при перегонке с водяным паром. Атмосферное давление принять равным 750 мм рт. ст.

Решение. По данным [2, табл. 21] и *Приложение I.2* строим графики зависимости $P^0 = f(T)$ для воды и диизоамилового эфира (рис. 16, кривые 1 и 2). Используя полученные кривые, рассчитаем давления насыщенных паров смеси воды с диизоамиловым эфиром при нескольких различных температурах, чтобы можно было построить кривую 3 зависимости $P_{\text{см}} = f(T)$ давления насыщенных паров этой смеси от температуры. По полученной кривой 3 определяем температуру $T_{\text{кип}}$ кипения смеси. Для этого проводим

изобару ga , соответствующую 750 мм рт. ст., до пересечения с кривой 3, и от точки a пересечения опускаем на ось температур перпендикуляр ad , указывающий значение температуры кипения смеси диизоамилового эфира с водой:

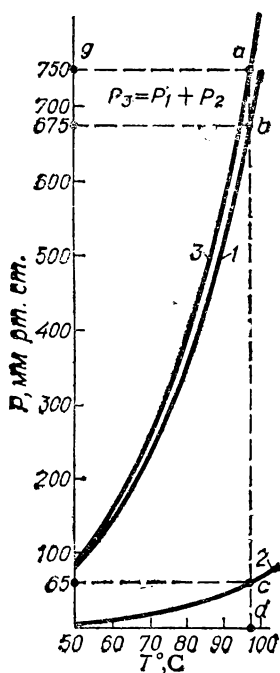


Рис. 16

$T_{\text{кип}} = 97^\circ\text{C}$. Это и есть температура перегонки диизоамилового эфира с водяным паром при атмосферном давлении в 750 мм рт. ст.

По точкам b и c пересечения изотермы ad с кривыми 1 и 2 определяем давления P_1^0 и P_2^0 насыщенных паров воды и диизоамилового эфира в условиях перегонки рассматриваемой гетерогенной смеси: $P_1^0 = 675$ и $P_2^0 = 65$ мм рт. ст.

Молярные массы M_1 воды и M_2 диизоамилового эфира ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$) равны 0,018 и 0,158 кг/моль. Подставив в выражение (80) соответствующие значения, рассчитываем расходный коэффициент водяного пара для рассматриваемой перегонки:

$$X = 675 \cdot 0,018 / (65 \cdot 0,158) = 1,2.$$

Вакуум $P_{\text{вак}}$, удовлетворяющий указанные в задаче условия, равен:

$$P_{\text{вак}} = P_{\text{ат}} - P_2^0 = 750 - 65 = 685 \text{ мм рт. ст.},$$

где $P_{\text{ат}}$ — значение атмосферного давления во время ведения процесса.

Пример 11. Синтез-газ, получаемый конверсией метана с водяным паром, имеет следующий состав [в % (об.)]: H_2 — 30,0; CO — 57,5; CO_2 — 11,0; N_2 — 1,0 и CH_4 — 0,5. Рассчитайте состав этого газа после его абсорбционной очистки от CO_2 водой при 20°C и 1,0 МПа, если при объемной скорости газа, равной 10 000 (н)м³/ч, расход воды на абсорбцию равен 1000 м³/ч. Рассчитайте производительность абсорбционной установки по CO_2 , если десорбция CO_2 из промывных вод проводится при 100°C и 0,1 МПа. Коэффициент абсорбции CO_2 при 100°C принять равным 0,07.

Решение. По условиям задачи, согласно закону Дальтона, парциальные объемы компонентов в исходной газовой смеси равны; в (н)м³:

$$V_{\text{CH}_4}^0 = 10\,000 \cdot 0,5/100 = 50; \quad V_{\text{CO}}^0 = 10\,000 \cdot 57,5/100 = 5750;$$

$$V_{\text{CO}_2}^0 = 10\,000 \cdot 11,0/100 = 1100; \quad V_{\text{H}_2}^0 = 10\,000 \cdot 30,0/100 = 3000;$$

$$V_{\text{N}_2}^0 = 10\,000 \cdot 1,0/100 = 100.$$

По [2, табл. 19] находим значения коэффициентов абсорбции компонентов рассматриваемой газовой смеси при 20°C:

Вещество α	CH_4 0,0331	CO 0,0232	CO_2 0,878	H_2 0,0182	N_2 0,0160
----------------------	-------------------------	-----------------------	------------------------	------------------------	------------------------

Преобразуем формулу (81), решив ее относительно объема V_i абсорбировавшегося вещества i :

$$V_i = m_i \cdot 0,0224/M_i = \alpha_i x_i V_{\text{ж}} P/P_0 \text{ [(н) м}^3\text{]}. \quad (81a)$$

Подставляя соответствующие значения в полученную формулу, выясняем, что в 1000 м³ воды в результате абсорбции содержится, в (н)м³:

$$V_{\text{CH}_4} = 0,0331 \cdot 0,005 \cdot 1000 \cdot 10^6/101325 = 1,63;$$

$$V_{\text{CO}} = 0,0232 \cdot 0,575 \cdot 1000 \cdot 10^6/101325 = 131,66;$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,878 \cdot 0,110 \cdot 1000 \cdot 10^6/101325 = 953,17;$$

$$V_{\text{H}_2} = 0,0182 \cdot 0,300 \cdot 1000 \cdot 10^6/101325 = 53,89;$$

$$V_{\text{N}_2} = 0,0160 \cdot 0,010 \cdot 1000 \cdot 10^6/101325 = 1,58.$$

После водной абсорбции в газе остается, в (н)м³:

$$V_{\text{CH}_4}^r = 50,0 - 1,63 = 48,37; \quad V_{\text{CO}}^r = 5750 - 131,66 = 5627,34;$$

$$V_{\text{CO}_2}^r = 1100 - 953,17 = 146,83;$$

$$V_{\text{H}_2}^r = 3000 - 53,89 = 2946,11; \quad V_{\text{N}_2}^r = 100 - 1,58 = 98,42.$$

Общий объем газа после очистки равен:

$$V_{\text{см}}^r = 48,37 + 5627,34 + 146,83 + 2946,11 + 98,42 = 8867,07 \text{ (н) м}^3.$$

Используя последние данные, по формуле: $x_i^r = V_i^r/V_{\text{см}}^r$ рассчитаем объемные доли [в % (об.)]

КОМПОНЕНТОВ в очищенном газе:

$$\begin{aligned}x_{\text{CH}_4}^r &= 48,37/8867,07 = 0,0055 = 0,55; \\x_{\text{CO}}^r &= 5627,34/8867,07 = 0,6346 = 63,46; \\x_{\text{CO}_2}^r &= 146,83/8867,07 = 0,0166 = 1,66; \\x_{\text{H}_2}^r &= 2946,11/8867,07 = 0,3323 = 33,23; \\x_{\text{N}_2}^r &= 98,42/8867,07 = 0,0111 = 1,11.\end{aligned}$$

По формуле (81) рассчитаем массы $m'_{(\text{CO}_2)}$:

углекислого газа, растворенного при абсорбции в 1000 м³ промывных вод —

$$m'_{\text{CO}_2} = 0,044 \cdot 0,878 \cdot 0,110 \cdot 1000 \cdot 10^6 / (101325 \cdot 0,0224) = 1872 \text{ кг};$$

углекислого газа, оставшегося в 1000 м³ промывных вод после десорбции —

$$m''_{\text{CO}_2} = 0,044 \cdot 0,07 \cdot 0,110 \cdot 1000 \cdot 10^6 / (101325 \cdot 0,0224) = 15 \text{ кг}.$$

Отсюда — масса $m_{\text{пр}}$ углекислого газа, десорбируемого из 1000 м³ промывных вод, равна:

$$m_{\text{пр}} = 1872 - 15 = 1857 \text{ кг}.$$

Таким образом, производительность рассматриваемой установки по CO₂ равна 1857 кг/ч.

Пример 12. При очистке сточных вод, содержащих до 1,5 кг/м³ фенола, непрерывной экстракцией диизопропиловым эфиром, содержание фенола в них снижается до 0,2 г/м³. Определите коэффициент распределения фенола между водой и диизопропиловым эфиром, если эффективное число ступеней экстракции равно 5, а расход экстрагента на каждую ступень экстракции составляет $1/5$ объема очищаемой воды.

Решение. Преобразуем формулу (82а), решив ее относительно коэффициента распределения:

$$K = V_3 / [V_0 (\sqrt[n]{g_0/g_n} - 1)]. \quad (82б)$$

Если принять $V_3 = 1,0$ м³, то, согласно условиям задачи, по которым $n = V_0/V_3 = 5$, имеем: $V_0 = 5,0$ м³. Отсюда, подставив соответствующие значения в формулу (82б), получаем:

$$K = 1,0 / [5,0 (\sqrt[5]{1,5/0,2} - 1)] = 0,403.$$

Задачи и упражнения

1. Дайте теоретическое обоснование тому, что растворение LiCl, LiBr, NaBr, NaI, CaCl₂, CuSO₄, MgSO₄, MnSO₄, ZnSO₄ и Al₂(SO₄)₃ в воде — экзотермические процессы, а растворение

NaCl , KCl , KI , KClO_3 , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 и K_2SO_4 — эндотермические (см. [2, табл. 31]).

2. По данным [2, табл. 31, 32, 34 и 35] постройте график зависимости интегральной теплоты растворения от моляльности раствора:

а) LiCl в воде; б) NaCl в воде; в) NaI в воде; г) KCl в воде; д) KI в воде; е) KNO_3 в воде; ж) KClO_3 в воде; з) CaCl_2 в воде; и) K_2SO_4 в воде; н) HCOOH в воде; к) HCl в воде; л) HNO_3 в воде; м) H_2SO_4 в воде; н) NH_3 в воде; о) NaOH в воде; п) NaI в ацетоне; р) NaI в этиленгликоле; с) NaI в этаноле; т) KI в метаноле; у) KI в этиленгликоле; ф) NaI в водно-диоксановой смеси.

Дайте научное объяснение форме полученной кривой.

3. При растворении BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде при 25°C в молярном отношении 1/400 наблюдаются следующие тепловые эффекты: $-11,18$; $+7,74$ и $+18,74$ кДж/моль.

Чем объясняется такое различие теплот растворения хлорида бария в указанных условиях?

4. Первые теплоты растворения (ΔH_0) NaI в воде, ацетоне, этиленгликоле, этаноле и метаноле при 25°C равны $-7,57$; $-44,10$; $-33,89$; $-24,52$ и $-32,05$ кДж/моль.

Что можно сказать по этим данным о теплотах сольватации NaI в указанных растворителях?

5. Рассчитайте тепловой режим работы узла приготовления 26 %-го раствора NaCl в воде для электролизного производства каустика, если его производительность $240 \text{ м}^3/\text{ч}$ рассола. Плотность раствора принять равной $1197 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Ответ: $2,40 \cdot 10^6$ кДж/ч.

6. Рассчитайте тепловой режим узла приготовления 10,2 %-го раствора MnSO_4 производительностью $180 \text{ м}^3/\text{ч}$, если исходным сырьем служит MnSO_0 и вода. Плотность раствора принять равной $1102 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Ответ: $-7,62 \cdot 10^6$ кДж/ч.

7. При растворении a г соли A в V мл H_2O температура воды изменилась на $\Delta T^\circ\text{C}$. Определите интегральную теплоту растворения соли. Укажите моляльность полученного раствора. Теплоемкость сосуда при расчетах не учитывать.

Вариант	A	a, г	V, мл	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	LiCl	2,50	200	$+2,50$
2	KCl	3,60	160	$-1,24$
3	KI	2,00	150	$-0,38$
4	KNO_3	1,80	170	$-0,87$
5	CaCl_2	2,20	250	$+1,50$
6	ZnSO_4	2,30	190	$+1,39$
7	KBr	3,20	140	$-0,89$

Ответы: 1) $-35,7$ кДж/моль, $2,94 \text{ Мл}$; 2) $17,2$ кДж/моль, $0,30 \text{ Мл}$; 3) $19,8$ кДж/моль, $0,08 \text{ Мл}$; 4) $34,8$ кДж/моль, $0,105 \text{ Мл}$; 5) $-79,3$ кДж/моль, $0,079 \text{ Мл}$; 6) $-77,7$ кДж/моль, $0,075 \text{ Мл}$; 7) $19,4$ кДж/моль, $0,192 \text{ Мл}$.

8. Используя данные, приведенные в [2, табл. 75] и Приложении 1.8, рассчитайте степень электролитической диссоциации растворенного вещества, изотонический коэффициент раствора и концентрацию ионов H^+ в указанном растворе:

Вариант	Кислота (НАп)	Моляльность, М	Ответы
1	Азотистоводородная	0,02	$3,54 \cdot 10^{-2}$; 1,035; $7,04 \cdot 10^{-4}$
2	Акриловая	0,01	$7,18 \cdot 10^{-2}$; 1,072; $7,18 \cdot 10^{-4}$
3	m-Аминобензойная	0,03	$2,42 \cdot 10^{-2}$; 1,024; $7,26 \cdot 10^{-4}$
4	Бензойная	0,01	$7,63 \cdot 10^{-2}$; 1,076; $7,63 \cdot 10^{-4}$
5	Валериановая	0,20	$8,45 \cdot 10^{-3}$; 1,008; $1,69 \cdot 10^{-3}$
6	p-Гидроксобензойная	0,03	$3,04 \cdot 10^{-2}$; 1,030; $9,12 \cdot 10^{-4}$
7	Гликолевая	0,50	$1,71 \cdot 10^{-2}$; 1,017; $8,55 \cdot 10^{-3}$
8	Изовалериановая	0,20	$9,26 \cdot 10^{-3}$; 1,009; $1,85 \cdot 10^{-3}$
9	Изомасляная	0,10	$1,18 \cdot 10^{-2}$; 1,012; $1,18 \cdot 10^{-3}$
10	Дихлоруксусная	0,40	$2,50 \cdot 10^{-1}$; 1,250; 0,1
11	Масляная	0,30	$2,24 \cdot 10^{-3}$; 1,002; $6,72 \cdot 10^{-4}$
12	Молочная	0,20	$2,58 \cdot 10^{-2}$; 1,026; $5,16 \cdot 10^{-3}$
13	Муравьиная	0,15	$3,38 \cdot 10^{-2}$; 1,034; $5,07 \cdot 10^{-3}$
14	o-Нитробензойная	0,02	$4,35 \cdot 10^{-1}$; 1,435; $8,74 \cdot 10^{-3}$
15	Салициловая	0,01	$2,81 \cdot 10^{-1}$; 1,281; $2,81 \cdot 10^{-3}$
16	Уксусная	0,20	$9,31 \cdot 10^{-3}$; 1,009; $1,86 \cdot 10^{-3}$
17	Фенилуксусная	0,05	$3,07 \cdot 10^{-2}$; 1,031; $3,54 \cdot 10^{-3}$
18	Хлоруксусная	0,02	$2,29 \cdot 10^{-1}$; 1,229; $4,58 \cdot 10^{-3}$
19	p-Нитробензойная	0,005	$2,39 \cdot 10^{-1}$; 1,239; $1,20 \cdot 10^{-3}$
20	Сульфаниловая	0,003	$3,65 \cdot 10^{-1}$; 1,365; $1,10 \cdot 10^{-3}$

9. Пользуясь *Приложением 1.9*, рассчитайте активность ионов H^+ в растворах, рассмотренных в Задаче 8,

Ответы

- | | | |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1. $6,83 \cdot 10^{-4}$ | 8. $1,78 \cdot 10^{-3}$ | 15. $3,73 \cdot 10^{-10}$ |
| 2. $6,96 \cdot 10^{-4}$ | 9. $1,13 \cdot 10^{-3}$ | 16. $5,36 \cdot 10^{-12}$ |
| 3. $7,04 \cdot 10^{-4}$ | 10. $7,80 \cdot 10^{-2}$ | 17. $3,60 \cdot 10^{-10}$ |
| 4. $7,40 \cdot 10^{-4}$ | 11. $6,75 \cdot 10^{-10}$ | 18. $6,52 \cdot 10^{-4}$ |
| 5. $1,62 \cdot 10^{-3}$ | 12. $3,47 \cdot 10^{-12}$ | 19. $1,57 \cdot 10^{-3}$ |
| 6. $8,80 \cdot 10^{-4}$ | 13. $7,04 \cdot 10^{-13}$ | 20. $2,56 \cdot 10^{-3}$ |
| 7. $7,61 \cdot 10^{-3}$ | 14. $7,47 \cdot 10^{-11}$ | |

10. Вычислите активности ионов, присутствующих в водных растворах следующего состава:

Вариант	Состав раствора (электролит, молярность)	Вариант	Состав раствора (электролит, молярность)
1	HCl, 0,01; KCl, 0,05	7	ZnSO ₄ , 0,05; CuSO ₄ , 0,07
2	H ₂ SO ₄ , 0,01; K ₂ SO ₄ , 0,05	8	KClO ₃ , 0,05; KCl, 0,03
3	CaCl ₂ , 0,1; KCl, 0,05	9	(NH ₄) ₂ SO ₄ , 0,05; NH ₄ NO ₃ , 0,10
4	NaH ₂ PO ₄ , 0,02; NaCl, 0,04	10	Al ₂ (SO ₄) ₃ , 0,02; AlCl ₃ , 0,03
5	CuCl ₂ , 0,02; CuSO ₄ , 0,04		
6	MgSO ₄ , 0,005; Mg(NO ₃) ₂ , 0,05		

Расчеты выполнять, предполагая полную диссоциацию электролитов в рассматриваемых растворах.

Ответы (в М):

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1. 0,088; 0,049; 0,041; | 6. 0,070; 0,013; 0,001; |
| 2. 0,014; 0,070; 0,014; | 7. 0,018; 0,011; 0,008; |
| 3. 0,165; 0,033; 0,02; | 8. 0,063; 0,040; 0,024; |
| 4. 0,030; 0,044; 0,001; | 9. 0,140; 0,070; 0,012; |
| 5. 0,028; 0,014; 0,010; | 10. 0,001; 0,009; 0,056 |

11. Для получения питьевой воды из морской полый шар из пористого стекла опускают на глубину более 250 м. Через некоторое время он оказывается заполненным питьевой водой. Объясните, как в этом шаре оказалась питьевая вода?

12. Опреснительная установка, действующая по принципу обратного осмоса, понижает содержание NaCl в природной воде с 1075 до 18,5 мг/л. Какое осмотическое давление и с какой стороны воздействует при 20 °С на ацетилцеллюлозную мембрану установки, отделяющую эти растворы друг от друга? Почему рабочее давление значительно превышает осмотическое и в какую сторону оно направлено? Плотности растворов принять равными 1000 кг/м³, степень электролитической диссоциации NaCl 0,98.

Ответ: 87,1 кПа.

13. Опреснение воды с содержанием NaCl, 4 % производится обратным осмосом при рабочем давлении в 10,3 МПа. До какого значения можно было бы понизить рабочее давление, если бы мембрана идеально пропускала воду и абсолютно

задерживала NaCl , а концентрация соли в отходящих водах доводилась бы до 20 %? Плотности растворов принять равными 1000 кг/моль, степень электролитической диссоциации NaCl 0,80, температура процесса 20 °C.

Ответ: до 8,3 МПа.

14. Сточные воды, содержащие 0,25 % BaCl_2 , очищают обратным осмосом через полиметиленовую пленку с прививками акриловой кислоты при 20 °C и рабочем давлении 8,2 МПа. Рассчитайте содержание BaCl_2 в отводимом концентрате, считая процесс идеальным и степень диссоциации BaCl_2 равной 0,78. Какая часть сточных вод может быть возвращена таким способом на повторное использование? Плотности растворов принять равным 1000 кг/м³.

Ответы: 27,4 %; 99,1 %.

15. При умягчении природных вод обратным осмосом через ацетилцеллюлозную мембрану действием рабочего давления в 6,86 МПа содержание CaCO_3 в них снижается с 843 до 1 мг/л. Каково осмотическое давление на мембрану установки? Во сколько раз рабочее давление больше осмотического? Степень электролитической диссоциации CaCO_3 принять равной 0,96, плотности растворов 1000 кг/м³, температура процесса 20 °C.

Ответы: 40,2 кПа; 170 раз.

16. Сточные воды нефтеперерабатывающего завода, содержащие до 1 г/л эмульгированной нефти, подвергают очистке ультрафильтрацией. Содержание эмульгированной нефти в воде при такой очистке снижается до 10 мг/л, что позволяет использовать ее повторно. Полученный при очистке концентрат содержит до 60 % (об.) нефти. Какое рабочее давление требуется для ведения этого процесса при 25 °C, если средний диаметр частичек эмульгированной нефти равен 100 нм, а рабочее давление должно быть выше осмотического в 500 раз. В расчетах плотность нефти принять равной 900 кг/м³, побочные явления не учитывать.

Ответ: 2,3 кПа.

17. Раствор полимера с молярной массой 10 кг/моль концентрируется ультрафильтрацией, проводимой при 20 °C под давлением в 1 МПа. Каково максимально возможное содержание полимера в получаемом растворе, если рабочее давление процесса в 5—8 раз превышает его осмотическое давление? Плотность концентрата принять равной 1000 кг/м³.

Ответ: 55—83 %.

18. Концентрирование многих пищевых продуктов (соки, экстракты, сиропы и т. п.) производят обратным осмосом при давлении 17,0 МПа в аппарате с ацетилцеллюлозной мембраной. Определите максимальную частичную концентрацию получаемого раствора, если осмотическое давление в нем при 20 °C равно:

- а) для сока сахарной свеклы — 3,43 МПа; ответ: 1408 моль/м³;
- б) для экстракта кофе — 2,45 МПа; ответ: 1006 моль/м³;
- в) для апельсинового сока — 1,48 МПа; ответ: 608 моль/м³;
- г) для концентратов соков — 9,80 МПа; ответ: 6023 моль/м³.

19. Вычислите рабочее давление ультрафильтрации, достаточное для повышения концентрации протеинов ($M=70$ кг/моль) в белковой массе яиц с 11 до 30 %, если процесс проводится

при 20 °C и рабочее давление в 3—5 раз превышает осмотическое давление получаемого концентрата.

Ответ: 35—50 кПа.

20. Оработанные воды производства нитроакриловой кислоты содержат до 740 мг/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. До какого значения можно повысить в стоках содержание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ очисткой отводимых вод обратным осмосом через ацетилцеллюлозные мембраны, если процесс вести при 20 °C и рабочем давлении в 9,8 МПа, учитывая, что значение последнего в 3—4 раза превышает осмотическое давление концентрата. Какую часть сточных вод можно будет после этого вернуть в производство? Степень электролитической диссоциации соли принять равной 0,65. Плотность раствора считать неизменной и равной 1000 кг/м³.

Ответы: 8—11 %; 99 %.

21. Определите рабочее давление, необходимое для опреснения воды, содержащей до 2 г/л MgSO_4 , если солесодержание в концентрате достигает 50 г/л. Расчет вести, считая, что процесс ведется при 20 °C, степень электролитической диссоциации MgSO_4 равна 9 %, а рабочее давление процесса в 3 раза превышает максимальное осмотическое давление концентрата.

Ответ: 3,32 МПа.

22. Оработанные воды содержат до 0,05 М:

а) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; б) CuSO_4 ; в) ZnSO_4 ; г) CaSO_4 ; д) NiCl_2 ; е) CoCl_2 ; ж) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; з) MnCl_2 ; и) BaCl_2 ; к) K_2SO_4 ; л) NaF ; м) LiCl ; н) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; о) NaBr ; п) KI ; р) CrBr_3 .

Вычислите содержание соли в концентрате после очистки воды обратным осмосом при 20 °C и рабочем давлении 10 МПа, считая осмотическое давление концентрата равным $\frac{1}{3}$ рабочего давления процесса. Какая часть оработанных вод может быть после очистки возвращена в производство? Степени электролитической диссоциации солей принять равными 0,80. Расчет производить в г/м³.

23. Давление насыщенных паров над раствором 40 г NaNO_3 в 470 г воды при 0 °C равно 592 Па. Рассчитайте степень электролитической диссоциации NaNO_3 в указанных условиях.

Ответ: 0,74.

24. Давление насыщенных паров над раствором 9,9 г CaCl_2 в 450 г воды при 20 °C равно 2321 Па. Рассчитайте степень электролитической диссоциации CaCl_2 в указанных условиях.

Ответ: 0,90.

25. Давление насыщенных паров над 5 %-м водным раствором NaCl при 20 °C равно 17,0 мм рт.ст., а при 100 °C — 736 мм рт.ст. Рассчитайте степени электролитической диссоциации NaCl в указанных условиях и дайте объяснение результатам.

Ответ: 0,89; 0,98.

26. Раствор 0,60 г Na_2SO_4 в 720 г воды начинает кристаллизоваться при —0,028 °C. Какова степень электролитической диссоциации Na_2SO_4 в указанных условиях?

Ответ: 0,79.

27. Раствор 4,11 г KNO_3 в 100 г воды закипает при 100,398 °C. Какова степень электролитической диссоциации KNO_3 в указанных условиях?

Ответ: 0,92.

28. Раствор 6 г мочевины в 50 г воды начинает кристаллизаться при $-3,72^{\circ}\text{C}$. Какова молярная масса мочевины в растворе?

Ответ: 0,060 кг/моль.

29. Рассчитайте температуру начала кристаллизации хладагента, приготовленного смешением 6 л глицерина с 20 л воды. Плотность глицерина принять равной $1,26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Ответ: $-7,6^{\circ}\text{C}$.

30. В 180 г сероуглерода растворили 1,08 г фосфора. Рассчитайте молярную массу фосфора в сероуглероде, если температура начала кипения полученного раствора на $0,11^{\circ}\text{C}$ выше нормальной температуры кипения сероуглерода.

Ответ: 0,125 кг/моль.

31. После растворения 5,12 г серы в 100 г бензола температура начала кипения бензола повысилась на $0,51^{\circ}\text{C}$. Какова молярная масса серы в растворе?

Ответ: 0,258 кг/моль.

32. После растворения 6,4 г исследуемого вещества в 100 г диэтилового эфира температура начала кипения эфира повысилась на $0,74^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу растворенного вещества.

Ответ: 0,261 кг/моль.

33. По нижеприведенным данным определите степень электролитической диссоциации вещества «В» в водном растворе:

Вариант	$T, ^{\circ}\text{C}$	В	$c, \%$ (масс.)	Давление насыщенного пара, мм рт. ст.
1	10	NaCl	5	8,9
2	10	NaCl	10	8,6
3	50	NaCl	5	89,7
4	40	Na ₂ SO ₄	5	54,5
5	20	Na ₂ SO ₄	5	17,2
6	10	Na ₂ SO ₄	10	8,9
7	20	NaOH	10	16,4
8	25	NaOH	10	22,2
9	30	NaOH	12,84	26,8
10	45	NaOH	10,03	4,65

34. По нижеприведенным данным определите степень электролитической диссоциации вещества А в водном растворе:

Вариант	$T, ^{\circ}\text{C}$	А	$c, \text{ г/100 г}$ воды	Давление насыщенного пара, мм рт. ст.
1	10	KOH	10	8,6
2	15	KOH	10	11,9
3	20	KOH	10	16,4
4	60	NaClO ₃	5	147,4
5	40	NaClO ₃	10	53,7
6	20	NaClO ₃	5	17,3
7	50	NH ₄ Cl	10	86,8
8	40	NH ₄ Cl	10	51,9
9	30	NH ₄ Cl	10	29,9
10	10	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	9,1
11	20	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	17,1
12	40	(NH ₄) ₂ SO ₄	5	54,7
13	60	(NH ₄) ₂ SO ₄	10	146,0

35. По нижеприведенным данным определите степень электролитической диссоциации вещества С в водном растворе:

Вариант	С	с, г/100 г воды	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
1	NaCl	10	101,6
2	NaNO ₃	10	101,1
3	KCl	10	101,1
4	KNO ₃	25	101,7
5	MgCl ₂	10	102,2
6	MgSO ₄	25	101,6
7	NH ₄ Cl	10	101,5
8	NH ₄ NO ₃	25	102,5
9	CaCl ₂	25	105,0
10	Ba(NO ₃) ₂	25	101,0
11	SrCl ₂	25	102,5
12	ZnSO ₄	25	101,0

36. Для ускоренного определения молярной массы органического вещества в лаборатории пользуются методом Раства, заключающемся в определении температуры T_1 конца плавления сплава исследуемого вещества (m_1 , г) с камфорой (m_2 , г) и температуры T_2 плавления чистой камфоры. Для вычислений используют формулу:

$$M = 40m_1/[m_2(T_2 - T_1)].$$

Объясните, на каком законе основан этот метод? Что выражает число «40» в этой формуле? Укажите источник ошибок метода. Как следовало бы вести испытание, чтобы избежать или хотя бы уменьшить ошибки опыта.

37. Криогидратная точка раствора CaCl₂ характеризуется температурой $-49,8^\circ\text{C}$ и содержанием CaCl₂ в растворе 30,5 %. Возможно ли приложение закона Рауля к такому раствору? Вычислите, исходя из закона Рауля, степень электролитической диссоциации CaCl₂ в этом растворе. Оцените результат вычисления.

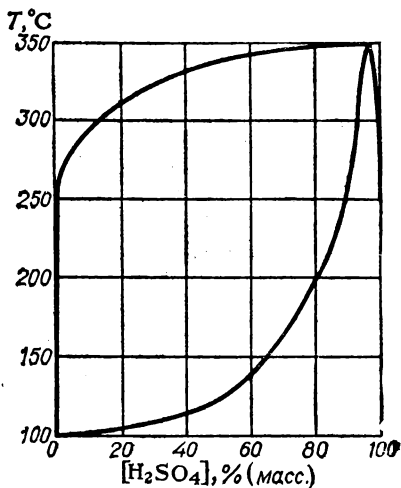


Рис. 17

38. Воспользовавшись диаграммой (рис. 17), поясните принцип действия барабанного концентратора, в котором под действием горячих топочных газов, движущихся навстречу потоку башенной серной кислоты, происходит повышение ее концентрации от 75 до 93 %. Какой должна быть температура серной кислоты на выходе из аппарата для получения продукта с

указанной концентрацией? Определите максимальную концентрацию продукта при температуре концентратора 260 °С.

Ответы: 300 °С; 90 %.

39. Концентрированную азотную кислоту (более 68 % HNO_3) получают перегонкой разбавленной азотной кислоты (≈ 50 % HNO_3) в присутствии концентрированной серной кислоты, подаваемой на верхние тарелки ректификационной колонны. К какому типу относится такая перегонка? Какая роль отводится

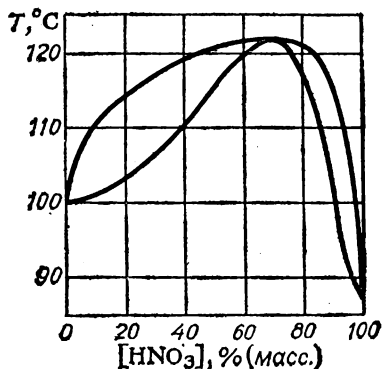


Рис. 18

в этом процессе серной кислоте? До какой концентрации возможно концентрирование 50 %-го раствора азотной кислоты простой ректификацией? При решении задачи использовать рис. 18.

Ответ: до 68,4 %.

40. По нижеприведенным данным рассчитайте коэффициент относительной летучести бензола в толуоле при разных температурах.

Вещество	Давление насыщенного пара (мм рт. ст.) при температуре (°С)									
	80,2	84,0	88,0	92,0	96,0	100	104	108	110,4	
Бензол	760	852	957	1078	1204	1344	1495	1659	1748	
Толуол	300	833	380	432	493	559	625	705	760	

Объясните различие полученных результатов.

Допуская, что смесь бензола с толуолом подчиняется закону Рауля, рассчитайте ее состав, кипящий при 96 °С и нормальном давлении. Каков состав пара над этой смесью?

Ответы: от 2,30 до 2,53; 0,376; 0,624.

41. Используя данные, приведенные в [2, табл. 21] и в Приложении I.9, вычислите коэффициент относительной летучести первого компонента в смеси:

1. Изопропилбензол + диизопропилбензол (152 °С);
2. Ацетонитрил + вода (82 °С);
3. Уксусная кислота + вода (100 °С);
4. Изопропиловый спирт + вода (83 °С);
5. Бензол + хлорбензол (80 °С);
6. Метанол + вода (65 °С);

7. Этанол + вода (78 °C);
8. Ацетальдегид + вода (20 °C);
9. Изопропилбензол + ацетон + фенол (60 °C);
10. Этилоламин + диэтилоламин + вода (170 °C).

Какой из компонентов рассматриваемой смеси будет содержаться в дистилляте преимущественно, если смесь строго подчиняется закону Рауля?

42. Используя Приложение II, диагр. 5, вычислите коэффициенты относительной летучести C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} и $C_{10}H_{22}$ в смеси с бензолом при температуре:

- а) 70 °C; б) 100 °C; в) 130 °C; г) 170 °C; д) 200 °C.

Рассчитайте состав паров над их двухкомпонентными смесями с бензолом, кипящими при указанных условиях и давлении 748 мм рт. ст.

Ответы: для а) $\alpha = 8,2; 2,6; 0,41; 0,14; 0,067; 0,026$.

43. Ниже приведены значения коэффициентов относительной летучести веществ при 54 °C в смеси с бутадиеном:

Вещество	α	Вещество	α
Бутан	0,871	Изобутан	1,209
Бутен-2	1,046	Изобутилен	0,776
цис-Бутен-2	0,776	транс-Бутен-2	0,843

Рассчитайте состав пара при 54 °C над раствором, полученным смешением:

1. 100 кг изобутана с 50 кг бутана;
2. 17 кг изобутилена с 170 кг транс-бутен-2;
3. 105 кг изобутилена с 20 кг бутен-2;
4. 170 кг изобутилена с 10 кг цис-бутен-2;
5. 300 кг цис-бутен-2 с 80 кг бутана.

Ответ: для 1-изобутана 73,4; бутана — 26,6 % (об.).

44. По нижеприведенным экспериментальным данным постройте диаграмму состав — температура для системы CS_2-CCl_4

$T_{кип}$, °C	Молярная доля CS_2		$T_{кип}$, °C	Молярная доля CS_2	
	x	y		x	y
76,7	0,0	0,0	59,3	0,39081	0,63250
74,9	0,02985	0,08323	55,3	0,53086	0,74810
73,1	0,06071	0,15459	52,3	0,66179	0,82811
70,3	0,11064	0,26435	50,4	0,75885	0,87750
68,6	0,14424	0,33280	48,5	0,86032	0,93170
63,8	0,25673	0,49424	46,3	1,00000	1,00000

1. При какой температуре равновесно кипит раствор, содержащий 45 % (моль.) CS_2 ?

2. Каким будет состав пара, равновесного с жидкостью, кипящей при 65 °C?

3. Рассчитайте коэффициент относительной летучести CS_2 в этой смеси:

- а) при 55 °C; б) при 45 °C?

Результаты объяснить. Давление в аппарате считать нормальным.

45. Продукт фотохимического хлорирования смеси $CH_2Cl_2 + CHCl_3$ в основном состоит из $CHCl_3$ и CCl_4 . Опишите

условия ректификации этой смеси при нормальном давлении, указав температуры верха и низа идеальной ректификационной колонны. Рассчитайте коэффициент относительной летучести C_3I_4 в этой смеси при температуре верха колонны. Как он изменится по мере перемещения смеси в нижнюю часть колонны? Для ответов используйте данные *Приложения 1.3*.

46. По нижеприведенным данным определите коэффициенты относительной летучести при 60°C веществ относительно бутадиена-1,3:

Вещество	Температура кипения ($^\circ\text{C}$) при давлении (атм.)					Ответы
	1	2	5	10	20	
Бутадиен-1,3	—4,4	14,5	44,7	73,0	114,0	1,000
Бутен-1	—6,3	9,2	43,5	71,8	105,5	1,046
<i>цис</i> -Бутен-2	3,7	23,4	54,9	84,3	—	0,776
<i>транс</i> -Бутен-2	0,9	16,8	52,0	80,5	114,2	0,843
Изобутилен	—7,0	12,5	43,2	71,4	105,2	1,070
Бутан	—0,5	18,1	51,2	80,7	115,3	0,871
Изобутан	—11,7	7,5	39,0	69,3	108,7	1,209
Пентен-1	30,0	47,4	86,0	118,0	156,1	
2-Метилбутен-1	31,2	48,9	88,1	119,9	157,8	
Пентан	36,1	56,7	93,4	124,7	164,3	
Изопентан	27,8	49,8	84,7	114,5	154,0	

Ректификация каких растворов будет протекать в более мягких условиях:

а) бутадиен-1,3 + бутен-1; б) бутадиен-1,3 + *цис*-бутен-2; в) изобутилен + *транс*-бутен-2; г) бутан + изобутан; д) пентен-1 + 2-метилбутен-1; е) пентан + изопентан; ж) изопентан + 2-метилбутен-1; з) пентан + бутан?

47. Водный раствор (10 %) аллилового спирта, образующийся при его производстве гидролизом аллилхлорида, разделяют ректификацией. Рассчитайте значения коэффициента относительной летучести спирта в этом растворе при температурах верха и низа колонны, работающей при нормальном давлении. Пользуясь *Приложением 1.3*, определите температуру подачи исходной смеси в ректификационную колонну, работающую идеально.

48. Используя нижеприведенные данные, проанализируйте перегонку 20 %-го водного раствора изопропилового спирта, считая процесс идеальным:

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, % (моль.)			$T_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, % (мол.)		$T_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$
x	y			x	y	
1,15	16,30	95,17		64,60	66,45	80,15
5,70	45,65	84,57		66,05	67,15	80,16
12,15	51,20	82,32		69,55	69,15	80,11
19,35	53,20	81,75		76,50	73,70	80,23
29,80	55,10	81,28		87,25	83,40	80,70
44,60	59,20	80,67		100,00	100,00	82,25

Какой должна быть температура исходной смеси на входе в колонну, работающую при нормальном давлении? Каков предельный состав дистиллята? Используя [2, табл. 21] и *Приложение 1.3*, определите коэффициент относительной летучести изопропилового спирта в данной смеси при температуре верха колонны.

49. При производстве ацетальдегида способом Кучерова образуется 10 %-ный водный раствор альдегида, содержащий уксусную кислоту. Используя [2, табл. 21] и Приложение 1.3, покажите, что эта смесь легко разделяется обычной перегонкой. Составьте технологическую схему разделения такой смеси. Сколько ректификационных колонн потребуется для выделения ацетальдегида и уксусной кислоты из полученной смеси? При «проектировании» учесть коэффициенты относительной летучести компонентов смеси.

50. Продукт взаимодействия CH_3OH с CO после отделения непрореагировавшего CO , в основном содержит CH_3OH и CH_3COOH . Определите коэффициент относительной летучести CH_3OH в этой смеси. Какие установятся температуры верха и низа ректификационной колонны, выведенной на идеальный режим работы? Каков предельный состав дистиллята? Используйте данные Приложения 1.3. Давление в аппарате нормальное.

51. Смесь этаноламина, диэтанолamina и воды, образующуюся при производстве этаноламина из оксида этилена и аммиака, разделяют ректификацией. Определите коэффициенты относительной летучести компонентов этой смеси. Наметьте принципиальную схему разделения этой смеси на компоненты. Укажите примерный режим работы (температура верха и низа) ректификационных аппаратов. Используйте Приложение 1.3.

52. По Приложению 1.3 определите температуру перегонки с водяным паром:

а) бромбензола; б) нитробензола; в) *n*-дибромбензола; г) *o*-нитротолуола; д) диизоамилового эфира; е) дифенилового эфира; ж) иодбензола; з) бензофенона.

Рассчитайте расходный коэффициент водяного пара.

59. Продукт щелочного гидролиза хлорбензола, получаемый при производстве фенола, содержит в основном фенолят натрия ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$), воду и $\approx 10\%$ дифенилового эфира ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$). При какой температуре будут отгоняться эфир с водой от фенолята натрия? Давление нормальное.

54. Известно, что при понижении давления понижается и температура кипения вещества. Используя данные, приведенные в Приложении 1.2, определите температуру кипения:

а) бромбензола при 20 мм рт.ст.; б) бензофенона при 15 мм рт.ст.; в) *o*-нитротолуола при 25 мм рт.ст.; г) нитробензола при 15 мм рт.ст.; д) α -нафтиламина при 5 мм рт.ст.; е) фенола при 20 мм рт.ст.; ж) *o*-нитрофенола при 60 мм рт.ст.; з) анизола при 8 мм рт.ст.; и) иодбензола при 12 мм рт.ст.; к) дифенилового эфира при 15 мм рт.ст.; л) *m*-нитротолуола при 12 мм рт.ст.; м) *n*-дибромбензола при 15 мм рт.ст.

При каком разрежении эти вещества будут перегоняться при 100 °С?

55. В целях предотвращения полимеризации продукта для очистки этилового эфира акриловой кислоты (этилакрилат) от тяжелых побочных продуктов применяют вакуумную перегонку. Используя Приложение 1.2, определите необходимое давление в аппарате, если температура его верха не должна превышать 50 °С.

56. Непрореагировавший нафталин в производстве β -нафтalinсульфокислоты отделяют от реакционной массы отдувкой водяным паром. Рассчитайте расход пара на обработку 10 т

реакционной массы, содержащей 1,2 % непрореагировавшего нафталина, если коэффициент избытка пара равен 1,2? Давление нормальное.

57. Анилин, получаемый непрерывным способом восстановлением нитробензола с помощью чугунной стружки, отделяют от шламовой жидкости перегонкой с водяным паром. Определите расход пара на 1 т анилина, если процесс протекает при нормальном давлении.

58. Фенол, полученный из бензола через бензолсульфокислоту, очищают от тяжелых примесей вакуумной перегонкой. Проверьте, будет ли происходить перегонка при 160 °С, если давление в аппарате поддерживается равным 200 мм рт. ст.? Возможно ли отделение фенола от реакционной массы, если температура куба колонны понизится до 130 °С при одновременном понижении давления в аппарате до 135 мм рт. ст.?

59. Продукт электрокрекинга метана имеет следующий средний состав [в % (об.)]: H_2 — 47,6; CH_4 — 34,6; N_2 — 4,6; C_2H_2 — 13,2. Определите состав газа, выделенного из этого продукта абсорбцией:

а) диметилформамидом при 25 °С; б) N-метилпирролидоном при 20 °С; в) метанолом при —40 °С. При решении использовать Приложение I. 11.

60. Перед извлечением водорода из конвертерного газа последний очищают от CO_2 водной отмывкой при низкой температуре и повышенном давлении, после чего абсорбированный CO_2 десорбируют и используют для производства «сухого льда». Рассчитайте, каким станет состав конвертерного газа после водной отмывки при 10 °С и 20 атм., если исходный состав его следующий [в % (об.)]:

- а) CO — 2,7; H_2 — 51; CO_2 — 27,8; N_2 — 17,1; CH_4 — 1,4;
- б) CO — 3,92; H_2 — 19,53; CO_2 — 3,85; N_2 — 68,71; CH_4 — 3,99;
- в) CO — 2,6; H_2 — 60,5; CO_2 — 15,8; N_2 — 20,7; CH_4 — 0,5.

Рассчитайте производительность установки, если десорбция CO_2 совершается при 100 °С и нормальном давлении, а на очистку поступает 4000 (н)м³/ч конвертерного газа? Коэффициент абсорбции CO_2 водой при 100 °С принять равным 0,07.

61. Ацетилен при сухом способе получения подвергается водной отмывке с целью обеспыливания и одновременного охлаждения до 20 °С. Определите возможные потери ацетилена, если при производительности генератора 600 (н)м³/ч расход воды на отмывку составляет 30 м³/ч. Какое количество растворенного ацетилена можно вернуть производству, если промывные воды, выходящие из scrubbers при 40 °С, нагреть до 100 °С? Коэффициент абсорбции ацетилена при 100 °С принять равным 0,14, давление считать нормальным.

Ответы: 29,3 кг/ч; 24,4 кг/ч.

62. Газы металлургического производства, содержащие до 7 % (об.) SO_2 и шлаковую пыль, перед выбросом в атмосферу подвергаются водной отмывке при 30 °С и атмосферном давлении. Рассчитайте, какое количество SO_2 будет задержано при такой отмывке, если расход газов равен 5000 (н)м³/ч, а расход воды на отмывку 0,035 м³/ч. Каково остаточное содержание SO_2 в отходящих газах? Процесс считать равновесным.

63. Для очистки от CO_2 водяной газ подвергают водной отмывке при 20°C и 20 атм. Какое количество CO_2 можно извлечь 20 м³ воды из 1000 (н)м³ водяного газа, содержащего 6,0 % (об.) CO_2 ? Каково остаточное содержание CO_2 в очищенном газе?

Ответы: 41,4 кг; 3,9 %.

64. Ацетилен в целях безопасности хранят в растворенном состоянии. Какое количество ацетилена содержится в баллоне с 30 л ацетона при 25°C и 15 атм, если коэффициент абсорбции ацетилена в ацетоне при 25°C равен 17,31?

65. Коксовый газ, содержащий до 2,3 % (об.) CO_2 , очищают от углекислоты орошением водным раствором моноэтаноламина (МЭА) при 20°C . Какое количество CO_2 поглощается 1 м³ раствора МЭА, если процесс ведется при 3,0 МПа, а коэффициент абсорбции CO_2 раствором МЭА при 20°C равен 41,8?

Ответ: 56,6 кг.

66. Состав конвертерного газа производства аммиака после второй ступени конверсии следующий [в % (об.)]: H_2 —61,7; N_2 —20,1; CO_2 —17,4; CO —0,5 и CH_4 —0,3.

Каким станет его состав после: а) водной отмывки при 10°C и 0,6 МПа; б) отмывки 2М раствором МЭА при 30°C и 1,5 МПа.

Коэффициент абсорбции CO_2 в растворе МЭА (2М) при 30°C равен 37,0, а остальных компонентов—такой же, что и в чистой воде (см. [2, табл. 19]). Какое количество CO_2 может быть произведено десорбцией из абсорбированной жидкости в каждом из рассматриваемых случаев, если предположить, что десорбируется 90 % абсорбированного вещества? Расчет вести на 1000 (н)м³ очищаемых газов при расходе абсорбента 2 м³ на 100 (н)м³ газа.

67. По нижеприведенным экспериментальным данным определите, в каком из случаев подтверждается справедливость закона распределения:

- а) растворители H_2O и CHCl_3 , растворенное вещество I_2 концентрации, М б) растворители H_2O и CCl_4 , растворенное вещество I_2 концентрации, М

в водном слое	в органическом слое	в водном слое	в органическом слое
0,00025	0,0338	$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,00441
0,00120	0,1546	$12,76 \cdot 10^{-5}$	0,01088
0,00184	0,2318		
0,00242	0,3207	$29,13 \cdot 10^{-5}$	0,02561

- в) растворители H_2O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, растворенное вещество I_2 концентрации, М

в водном слое	в органическом слое
0,00041	0,081
0,0177	0,347

68. При действии на амиловый спирт перманганата калия образуется раствор валериановой кислоты в спирте. Какое количество кислоты можно извлечь из 100 мл полученного раствора, содержащего 3,7 г кислоты, экстракцией 30 мл диэтилового эфира? Коэффициент распределения валериановой кислоты в указанной системе равен 0,043.

Ответ: 3,2 г.

69. При перегонке с водяным паром часть синтезированного *n*-толуидина остается в водном слое дистиллята в растворенном виде. Какое количество продукта можно извлечь из 100 мл водного слоя, содержащего 1,5 г *n*-толуидина, экстракцией 40 мл бензола, если коэффициент распределения равен 0,0183?

Ответ: 1,4 г.

70. Какое количество фенола можно извлечь из 100 мл водного раствора, содержащего 8 г фенола, экстракцией 50 мл растворителя, если в качестве экстрагента взяли:

- а) амиловый спирт ($K = 0,0667$); б) толуол ($K = 0,1$); в) хлороформ ($K = 0,08$).

Какой из названных растворителей более эффективен в качестве экстрагента?

Ответ: для а) 7 г.

71. При синтезе фенилуксусной кислоты часть продукта растворяется в воде. Какое количество кислоты можно извлечь из 100 мл водного раствора, содержащего 2,5 г кислоты, 40 мл экстрагента 2-кратной экстракцией, если в качестве экстрагента взяли:

- а) толуол ($K = 0,28$); б) хлороформ ($K = 0,09$).

Какой из названных растворителей лучший экстрагент?

Ответ: для а) 1,6 г.

72. Хлоргидрин стирола извлекают из образующегося при синтезе водно-кислого раствора, обрабатывая в экстракторах периодического действия по 12 м³ раствора 0,6 м³ дихлорэтана. После этого рафинат, содержащий до 2,5 кг/м³ продукта, частично обезвреживают и сливают в промышленные стоки. Рассчитайте массу продукта, получаемого от одной загрузки аппарата, если коэффициент распределения хлоргидрина стирола в системе вода — дихлорэтан равен 0,027. Каким будет результат, если процесс вести в экстракторе непрерывного действия, работающем 3-ступенчато при общем расходе экстрагента 0,6 м³ на 12 м³ обрабатываемого раствора.

Ответы: 55,55 кг; 65,33 кг.

73. Экстракция пантолактона из водного раствора при производстве витамина В₃ проводится сложным экстрагентом в экстракторах непрерывного действия. Определите коэффициент распределения, если эффективное число ступеней экстракции в аппарате равно 3, объемное отношение экстрагент/рафинат равно 1/15, а концентрация пантолактона в рафинатной фазе равна: на входе — 197 кг/м³, на выходе — 15 кг/м³.

Ответ: 0,016.

74. Ароматические углеводороды можно извлечь из продуктов крекинга или риформинга экстракцией сульфоланом (тетраметилсульфон). Определите коэффициент распределения для рассматриваемой системы, если после 4-ступенчатой экстракции при использовании на каждой ее ступени равного объема экстрагента ($V_1 = V_0$), содержание ароматики в исходном сырье уменьшается с 31,41 до 2,64 %.

Ответ: 1,17.

75. Для извлечения благородных металлов из водных растворов их солей перспективно воспользоваться экстракцией толуольными растворами фосфиноксидов. Какое количество золота можно извлечь из 10 м³ отработанных вод, содержащих 1000 мг/л

золота, экстракцией 5 м^3 раствора триоктилфосфиноксида (ТОФО) в толуоле, если коэффициент распределения золота в системе вода — раствор ТОФО равен 0,0639.

Ответ: от 8,867 до 9,910 кг.

76. При обработке водного раствора, содержащего $9,06 \text{ г/л}$ цинка равным объемом раствора солянокислого триоктиламина в смеси уайт-спирит — толуол, содержание цинка в водном растворе снижается до $0,021 \text{ г/л}$, в то время как содержание остальных металлов почти не изменяется. Определите коэффициент распределения цинка в указанной системе:

Ответ: 0,0023.

77. Для повторного использования отработанных вод, содержание фенола в них необходимо снизить до $0,5 \text{ кг/м}^3$. Достаточно ли для этого 4-кратная обработка 10 м^3 этих вод бензолом, если каждый раз использовать по 1 м^3 свежего экстрагента, а начальное содержание фенола в отработанных водах равно $8,0 \text{ кг/м}^3$: коэффициент распределения фенола в системе вода — бензол 0,20.

Ответ: недостаточно.

78. Смесь толуола с гептаном можно разделить, экстрагируя толуол анилином, с последующей ректификацией экстракта. Какое количество толуола можно извлечь таким методом из 1 м^3 смеси, содержащей 10 % толуола, $0,5 \text{ м}^3$ анилина, если процесс вести 5-ступенчато с использованием по 100 л экстрагента на каждой ступени? Коэффициент распределения толуола в системе анилин — гептан принять равным 0,80. Плотность смеси толуола с гептаном принять равной 700 кг/м^3 .

Ответ: 31 кг.

79. В отработанных водах производства метанола содержание основного продукта достигает 1 %. Рассчитайте содержание метанола в стоке, если перед сбросом отработанные воды непрерывно экстрактивно очищают эфиром с эффективным числом ступеней, равным четырем, а общий расход экстрагента составляет 1 м^3 на 1 м^3 очищаемых вод. Коэффициент распределения принять равным 1,09, а плотность отработанных вод 1000 кг/м^3 .

Ответ: 0,44 %.

80. Отработанные воды анилинового производства, содержащие до 3,4 % анилина, перед сбросом в стоки подвергаются непрерывной экстракции нитробензолом ($K = 4 \cdot 10^{-4}$). Какое количество анилина можно вернуть таким способом в производство, если расход экстрагента составляет $0,5 \text{ м}^3$ на 1 м^3 очищаемых вод, а эффективное число ступеней экстракции экстрактора равно:

а) 1,0; б) 2,0; в) 2,5; г) 3,3; д) 4,0.

Подберите оптимальный режим работы аппарата, необходимый для снижения содержания анилина в сточных водах до $5,0 \text{ г/м}^3$.

81. В отработанной нитрующей смеси после перегонки с водяным паром остается до 2,0 % нитробензола. Какое количество нитробензола можно извлечь из 1 м^3 такой смеси экстракцией бензолом ($K = 1,0 \cdot 10^{-5}$) при расходе экстрагента в объемном отношении к смеси $1/5$ и эффективном числе ступеней экстракции, равным:

а) 1,0; б) 2,0; в) 3,0?

Ответ: до 20 кг.

V. 1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

[1, стр. 235—258]

Все тела могут обмениваться с окружающей их средой молекулами, ионами, радикалами и т. п. частицами. Тело, на поверхности которого названные частицы теряют или приобретают электроны (окисляются или восстанавливаются), называется *электродом*, а окислительно-восстановительный процесс, протекающий при этом на его поверхности, называется *электрохимической реакцией*.

Существуют электроды нескольких типов. К *электродам первого рода* относятся тела, обменивающиеся с окружающей их средой или катионами, или анионами. Например, тело, изготовленное из металла Me и помещенное в раствор соли этого вещества, является электродом первого рода, обменивающимся с раствором катионами Me^{z+} . Состав этого электрода обозначается: $Me|Me^{z+}|$. Так, медная пластина, помещенная в раствор $CuSO_4$, является электродом первого рода, обменивающимся с раствором катионами Cu^{2+} . Состав этого электрода обозначается: $Cu|Cu^{2+}|$.

К *электродам второго рода* относятся тела, способные обмениваться с окружающей их средой как катионами, так и анионами. Например, металлическое тело, покрытое трудно растворимой солью Me_zA_x или трудно растворимым оксидом Me_2O_x , может обмениваться с раствором, в который оно погружено, как катионами Me^{x+} , так и анионами A^{z-} указанной соли или ионами OH^- . Состав такого электрода обозначается: или $Me, Me_zA_x|Me^{x+}|$, или $Me, Me_zA_x|A^{z-}|$, в зависимости от состава раствора, окружающего электрод. Так, серебряная проволока, покрытая $AgCl$, является электродом второго рода и в растворе $AgNO_3$ обменивается с раствором катионами Ag^+ , а в растворе KCl — ани-

ионами Cl^- . Состав этого электрода обозначается: в первом случае — $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Ag}^+$, а во втором — $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$.

Газовым электродом называется химически инертное электропроводящее тело, насыщенное газообразным веществом X и погруженное в раствор, содержащий ионы X^{\pm} этого вещества, которыми оно обменивается с раствором. Состав такого электрода обозначается схемой: $N, X|X^{\pm}$, где N — вещество, из которого изготовлено инертное тело электрода. Например, платиновая пластина, погруженная в раствор H_2SO_4 и омываемая струей газообразного водорода (насыщенная водородом), обменивается с раствором ионами H^+ . Состав этого электрода обозначается схемой: $\text{Pt}, \text{H}_2|\text{H}^+$.

Редокс-электродом (окислительно-восстановительный электрод) называется химически инертное электропроводящее тело, погруженное в раствор, содержащий одновременно восстановленную (Red) и окисленную (Ox) формы одного и того же вещества. Такое тело может обмениваться с раствором обеими формами вещества, восстанавливая окисленную или окисляя восстановленную его форму. Например, платиновая проволока, погруженная в раствор, содержащий SnCl_2 и SnCl_4 , адсорбирует ионы Sn^{2+} , окисляет их и десорбирует ионы Sn^{4+} или, наоборот, адсорбирует ионы Sn^{4+} , восстанавливает их и десорбирует ионы Sn^{2+} , в зависимости от направления электрохимической реакции. Состав такого электрода обозначают так: $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}|$.

Вследствие ионного обмена со средой на электроде накапливается электрический заряд, в результате чего на нем возникает так называемый *электродный потенциал* φ_i . Значение этого потенциала определяется природой электрода, природой окружающей его среды, температурой T , изменением электрического заряда (валентности) z_i частиц вещества i , которыми рассматриваемый электрод обменивается со средой, и активностью a_i этих частиц в среде.

Уравнение Нернста, связывающее все эти величины, записывают следующим образом:

для электродов, обменивающихся со средой катионами —

$$\varphi_i = \varphi_i^\circ + (RT/(z_i F)) \ln a_i \quad (83)$$

для электродов, обменивающихся со средой анионами —

$$\varphi_i = \varphi_i^\circ - (RT/z_i F) \ln a_i \quad (83a)$$

для редокс-электродов —

$$\varphi_i = \varphi_i^\circ + (RT/\Delta z_i F) \ln (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad (83б)$$

Здесь φ_i° — стандартный электродный потенциал вещества i (зависит от природы системы и температуры); a_i , a_{Ox} и a_{Red} — активности ионов вещества i , окисленной и восстановленной форм вещества; F — число Фарадея (96 485 Кл/экв); Δz_i — изменение валентности вещества i в окислительно-восстановительной реакции ($\Delta z_i = z_{\text{Ox}} - z_{\text{Red}}$).

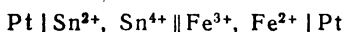
Если металлические части двух электродов 1 и 2 с различными электродными потенциалами ($\varphi_1 \neq \varphi_2$), соединить электронным (металлическим) проводником электрического тока, а их растворы соединить ионным проводником (электролитическим ключом), то по проводнику начнет двигаться поток электрических зарядов (заряженных частиц), а на электродах будут происходить *самопроизвольные* окислительно-восстановительные реакции. Такая электродная пара называется *гальваническим элементом* (химическим источником электрического тока).

Состав гальванического элемента обозначается в соответствии с правилами обозначения состава электродов: вначале пишется состав электрода с более отрицательным стандартным электродным потенциалом (φ_1°), а затем производится обратная запись состава второго электрода. Место контакта растворов электродов гальванического элемента (электродной пары) отмечается в обозначении двойной вертикальной чертой. Например, состав гальванического элемента, составленного из цинкового и хлорного электродов, обозначается схемой: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cl}^- | \text{Cl}_2, \text{Pt}$.

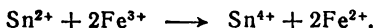
Разность потенциалов электродов гальванического элемента называется его *электродвижущей силой ЭДС (E)*. При расчете значения E принято из значения потенциала φ_2 электрода, записанного в обозначении состава гальванического элемента справа, вычесть значение потенциала φ_1 электрода, записанного в обозначении состава слева, в начале записи: $E = \varphi_2 - \varphi_1$.

Положительный результат расчета ($E > 0$) указывает, что на электроде гальванического элемента,

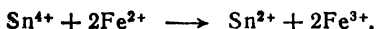
записанном в обозначении слева, происходит самопроизвольное окисление, а на другом его электроде — восстановление вещества. Если результат расчета окажется отрицательным ($E < 0$), то это указывает на протекание в гальваническом элементе самопроизвольных противоположно направленных процессов. Например, если у гальванического элемента



значение $E > 0$, то в нем самопроизвольно протекает реакция:



А если $E < 0$, то в гальваническом элементе самопроизвольно протекает обратная реакция:



Если к электродам гальванического элемента приложить извне электрическое напряжение U , направленное навстречу E этого элемента и превосходящее последнюю ($U > E$), то на его электродах будут протекать реакции, противоположные реакциям, идущим при работе данного гальванического элемента: на аноде будет протекать окисление вещества, а на катоде — восстановление. Такой электрохимический процесс называется *электролизом*, а электрохимическая система — *электролизером*.

Электролиз — процесс несамопроизвольный, поэтому для его проведения требуется расход энергии — *закон Фарадея*:

масса m_i вещества i , прореагировавшего на электродах, пропорциональна количеству Q электричества, прошедшего через раствор:

$$m_i = \eta K_i Q = \eta K_i I \tau = \eta \mathcal{E}_i I \tau / F, \quad (84)$$

где I — сила тока, А; τ — продолжительность процесса, с; F — число Фарадея; η — выход по току (коэффициент, учитывающий потери энергии при ведении процесса); K_i и \mathcal{E}_i — электрохимический (кг/Кл) и химический (кг/моль) эквиваленты реагирующего вещества i ($\mathcal{E}_i = K_i F = M_i/z_i$; z_i — изменение валентности иона вещества i при протекании электрохимической реакции).

Качество покрытия, получаемого электрохимическим осаждением, зависит от ряда факторов, одним из

которых является плотность тока δ — величина, определяемая отношением силы I тока к площади s поверхности электрода, на котором протекает рассматриваемый процесс:

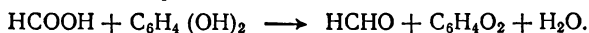
$$\delta = I/s \text{ [A/м}^2\text{]}. \quad (85)$$

Количество W электрической энергии, потребляемое электролизером при превращении вещества i , рассчитывается по формуле:

$$W = P\tau = I\tau U = m_i F U / (\eta \vartheta_i) \text{ [Дж]}, \quad (86)$$

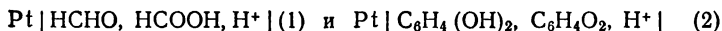
где U и P — электрическое напряжение (В) на электродах и потребляемая мощность (Вт) электролизера.

Пример 1. Составлен гальванический элемент, действие которого основано на реакции:

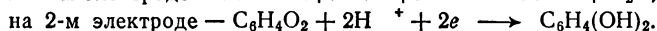
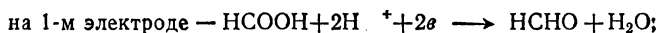


Запишите электрохимическую схему этого элемента, определите его стандартную ЭДС и укажите направление протекания реакции при его работе. Укажите составы катода и анода этого элемента.

Решение. Из уравнения реакции следует, что составы электродов рассматриваемого гальванического элемента обозначаются следующими схемами:

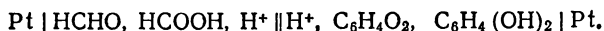


На них возможно протекание следующих реакций восстановления:



Из [2, табл. 79] находим значения стандартных потенциалов восстановления (стандартные электродные потенциалы φ_i°): $\varphi_1^\circ = 0,056$ и $0,699$ В.

Стандартный потенциал первого электродного процесса (первого электрода) более отрицателен, чем стандартный потенциал второго процесса. Следовательно, в рассматриваемом гальваническом элементе электрод 1 является катодом, а электрод 2 — анодом. Отсюда: на 1-м электроде будет протекать окисление, а на 2-м — восстановление. Значит, реакция, указанная в условии задачи, будет идти в противоположном направлении. Из всего этого следует, что электрохимическая схема рассматриваемого гальванического элемента имеет следующий вид:



Значение E° этого гальванического элемента равно:

$$E^\circ = \Phi_2^\circ - \Phi_1^\circ = 0,699 - 0,056 = 0,643 \text{ В.}$$

Пример 2. По нижеприведенным данным потенциометрического титрования 25,0 см³ раствора, содержащего уксусную и соляную кислоты, 0,2 н. раствором NaOH, определите концентрации указанных кислот в исследуемом растворе:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
pH раствора	1,1	1,5	1,7	1,9	2,0	2,2	2,9	4,0
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	
pH раствора	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	5,0	8,5	
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0		
pH раствора	12,1	12,3	12,5	12,6	12,7	12,9		

Решение. По данным задачи строим график зависимости pH исследуемого раствора от объема введенного в него раствора (рис. 19). На полученном графике (кривая потенциометрического титрования) отмечаем две точки максимального роста pH раствора (точки перегиба): точка 1 соответствует концу титрования HCl ($V_1 = 6,4 \text{ см}^3$), а точка 2 — концу титрования CH_3COOH ($V_2 = 14,0 \text{ см}^3$).

Отсюда следует, что на нейтрализацию HCl во взятой пробе расходуется $V_1 = 6,4 \text{ см}^3$ рабочего раствора, а на нейтрализацию CH_3COOH расходуется $\Delta V = V_2 - V_1 = 14,0 - 6,4 = 7,6 \text{ см}^3$. Исходя из этого:

$$c_{\text{HCl}} = V_1 c_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (6,4 \cdot 0,2) / 25,0 = 0,051 \text{ н.}$$

и
$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta V c_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (7,6 \cdot 0,2) / 25,0 = 0,061 \text{ н.}$$

Здесь c_{NaOH} — концентрация рабочего раствора; $V_{\text{пр}}$ — объем пробы, исследуемого раствора, взятой для титрования (в см³),

Пример 3. Хлорная кислота может быть получена электролизом водного раствора HCl при напряжении 2,8—3,0 В. Определите производительность электролизера, если полезная площадь поверхности его анода равна 2,60 м², плотность тока 4000 А/м², а выход по току составляет 0,45. Рассчитайте максимальный расход электроэнергии на получение 1000 кг продукта.

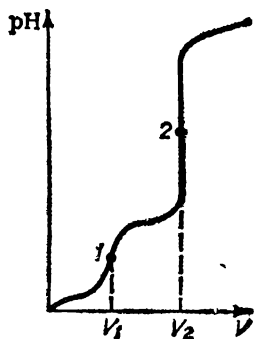
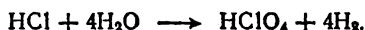


Рис. 19

Решение. По условию задачи в электролизере протекает реакция:



При этом на аноде ионы Cl^- теряют по 8 электронов — окисляются до ионов ClO_4^- . Одновременно на катоде ионы H^+ (на 1 ион ClO_4^- приходится 8 ионов H^+) приобретают электроны — восстанавливаются до H_2 . Следовательно, $z_{\text{ClO}_4^-} = 8$. Отсюда эквивалент

$\mathcal{E}_{\text{HClO}_4}$ образования HClO_4 в этом процессе равен:

$$\mathcal{E}_{\text{HClO}_4} = M_{\text{HClO}_4} / z_{\text{ClO}_4^-} = 0,1005 / 8 = 0,01256 \text{ кг/моль}.$$

Воспользовавшись формулой (85), определяем силу тока I , под действием которого протекает рассматриваемая реакция:

$$I = s\delta = 2,60 \cdot 4000 = 10\,400 \text{ А}.$$

Подставляя соответствующие данные в формулу (84), рассчитываем массу m_{HClO_4} хлорной кислоты, образующейся при электролизе за 1 ч (3600 с), т. е. производительность G_{HClO_4} электролизера по хлорной кислоте:

$$\begin{aligned} G_{\text{HClO}_4} &= \eta \mathcal{E}_{\text{HClO}_4} I \cdot 3600 / F = \\ &= 0,45 \cdot 0,01256 \cdot 10\,400 \cdot 3600 / 96\,500 = 2,193 \text{ кг/ч}. \end{aligned}$$

Максимальный расход электроэнергии $W_{\text{макс}}$ на получение 1000 кг продукта рассчитываем по формуле (86):

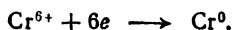
$$\begin{aligned} W_{\text{макс}} &= m_{\text{HClO}_4} F U_{\text{макс}} / (\eta \mathcal{E}_{\text{HClO}_4}) = \\ &= 1000 \cdot 96\,500 \cdot 3,0 / (0,45 \cdot 0,01256) = 5,122 \cdot 10^{10} \text{ Дж} = 14,23 \text{ МВт} \cdot \text{ч} \end{aligned}$$

Пример 4. Электрохромирование стальных изделий проводится в сернокислотных растворах CrO_3 при плотности тока 3000 А/м². Вычислите выход по току, если покрытие изделий в указанных условиях слоем хрома толщиной 400 мкм длится 520 мин. Плотность хрома принять равной 7140 кг/м³.

Решение. Заменим в выражении (84) I и m_i на $I = s\delta$ [из формулы (85)] и $m_i = s\delta\rho_i$, в которых s — площадь (м²) хромируемой поверхности, δ — толщина (м) получаемого слоя хрома, ρ_i — плотность (кг/м³) хрома. После преобразования получаем:

$$\eta = d\rho_i F / (\delta \mathcal{E}_i \tau). \quad (84a)$$

Рассматриваемый процесс основан на реакции:



Следовательно, $z_{\text{Cr}} = 6$ и эквивалент \mathcal{E}_{Cr} хрома в этом процессе равен:

$$\mathcal{E}_{\text{Cr}} = M_{\text{Cr}}/z_{\text{Cr}} = 0,052/6 = 0,0087 \text{ кг/моль.}$$

Воспользовавшись ранее выведенной формулой (84а), получаем:

$$\eta = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 7140 \cdot 96\,500 / (3000 \cdot 0,0087 \cdot 520 \cdot 60) = 0,34.$$

Задачи и упражнения

1. В раствор навески баббита (сплав, состоящий из олова, сурьмы, меди, свинца, кальция и натрия) погрузили металлическое железо (железную пластину). Пользуясь рядом напряжений (см. [2, табл. 79]), укажите, какие компоненты этого сплава можно удалить таким способом из раствора.

2. Для анализа раствора, содержащего очень малые количества меди, методом *внутреннего электролиза** воспользовались электродной парой, составленной из платиновой и свинцовой пластин. Опишите процессы, протекающие при этом на пластинах.

3. Пользуясь рядом напряжений, подберите материал электродной пары для проведения анализа раствора, содержащего весьма малые количества ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} , методом внутреннего электролиза. Который из присутствующих в растворе ионов будет при этом восстанавливаться в первую очередь? Опишите последовательность процессов, протекающих на электродах в ходе всего анализа.

4. Запишите электрохимическую схему гальванического элемента, рассчитайте его нормальную ЭДС и укажите направление самопроизвольного течения реакции, идущей на его электродах по уравнению:

Вариант	Уравнение реакции	ЭДС, В
1	$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$	0,621
2	$10\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{I}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,974
3	$5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,656
4	$2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	0,150
5	$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 5\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow$ $\longrightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,175
6	$2\text{KI} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2$	0,824
7	$3\text{FeSO}_4 + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,189
8	$2\text{MnSO}_4 + 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{SO}_4$	0,500
9	$2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow 2\text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,055
10	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$	0,680

* *Внутренним электролизом* называется восстановление вещества на поверхности одной из двух замкнутых между собою металлических пластин, погруженных в раствор рассматриваемого вещества. Применяется в химическом анализе.

Вариант	Уравнение реакции	ЭДС,
11	$3\text{FeCl}_2 + \text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \longrightarrow 3\text{FeCl}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,189
12	$2\text{KMnO}_4 + 5\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $\longrightarrow 5\text{KNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,570
13	$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ $\longrightarrow 5\text{S} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,957
14	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$	1,466
15	$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NaI}$	0,034
16	$\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{S} + 2\text{HI}$	0,983
17	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8 + 2\text{NaI}$	0,456
18	$2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{FeCl}_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8 + 2\text{NaCl} + 2\text{FeCl}_2$	0,763
19	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{HCHO} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{HCOOH}$	0,289
20	$\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}$	0,764
21	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,739
22	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{HI} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 + 2\text{H}^+$	0,235
23	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$	1,691
24	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,300

Б. Проводилось потенциометрическое титрование:

а) щелочного раствора (варианты 1, 2, 3 и 7) раствором HCl , 0,1 н; б) кислого раствора (варианты 4, 5 и 6) раствором KOH , 0,1 н. Рассчитайте концентрацию растворенного вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворенное вещество:

Объем рабочего раствора, см ³	Вариант/Объем проб, см ³						
	1/10	2/20	3/25	4/10	5/20	6/25	7/15
	Показания прибора, pH						
0,0	13,0	13,0	11,4	1,0	1,0	3,0	13,0
1,0	12,9	12,7	10,7	1,1	1,1	3,4	12,9
2,0	12,8	12,6	10,0	1,3	1,3	3,7	12,7
3,0	12,7	12,4	9,7	1,4	1,5	4,2	12,5
4,0	12,6	12,3	9,4	1,5	1,8	4,2	12,4
5,0	12,5	12,0	9,2	1,6	3,0	4,5	12,3
6,0	12,4	10,0	9,0	1,8	4,4	4,6	12,1
7,0	12,3	7,5	8,8	1,9	4,6	4,7	11,9
8,0	12,2	7,3	8,6	2,0	4,7	4,9	11,5
9,0	12,1	7,1	8,1	2,3	4,9	5,1	10,0
10,0	12,0	7,0	4,7	11,6	5,1	5,3	9,0
11,0	11,7	6,0	2,3	12,0	5,2	5,7	8,5
12,0	2,5	6,7	1,9	12,1	5,5	9,0	8,2
13,0	2,1	6,5	1,8	12,2	6,0	11,8	7,9
14,0	1,9	5,9	1,6	12,4	11,4	12,0	5,0
15,0	1,8	2,4	1,6	12,5	11,8	12,1	2,2
16,0	1,7	1,9	1,4	12,6	12,0	12,2	1,9
17,0	1,6	1,7	1,3	12,7	12,1	12,4	1,8
18,0	1,5	1,6	1,3	12,9	12,3	12,5	1,7
19,0	1,4	1,5	1,2	13,0	12,4	12,7	1,5
20,0	1,3	1,4	1,1	13,1	12,6	12,8	1,4

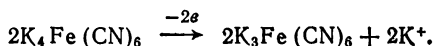
6. Электрорафинирование свинца проводится через раствор $Pb(NH_2SO_3)_2$ со свинцового анода. Опишите реакции, происходящие на катоде и аноде в ходе данного процесса.

7. Почему для электрорафинирования меди достаточно напряжение в 0,2—0,3 В, в то время как для электролиза раствора соли Cu^{2+} необходимо напряжение не менее 2 В? Чем объяснить, что выход по току при электрорафинировании значительно меньше, чем при электролизе?

8. Серебряные изделия электрополируют при напряжении 1,2 В и плотности тока 2 А/дм² с использованием в качестве катода серебряной болванки. Определите потери серебра с полируемых изделий в раствор, если выход по току равен 1,00. Рассчитайте время выдержки изделий в полировальной ванне, если допустимый съем серебра с их поверхности равен 2 мкм. Плотность серебра принять равной 10 490 кг/м³.

Ответ: 15,6 мин.

9. Красную кровяную соль получают из желтой кровяной соли электросинтезом по реакции:



Определите сменную (за 8 ч) производительность установки, работающей при напряжении 4 В и плотности тока 300 А/м², если выход по току равен 0,90. На поверхности какого из электродов протекает указанная реакция? Рабочая площадь поверхности электрода, на котором идет реакция, равна 1,8 м².

Ответ: 4,8 · 10³ кг.

10. Как изменяется масса никелевого изделия в течение 45 с при его электрополировании действием тока силой 5000 А? Как при этом изменяется состав раствора, если используется свинцовый катод? Выход по току принять равным 0,92.

Ответ: уменьшится на 0,063 кг.

11. Определите продолжительность процесса при изготовлении медной копии грампластинки (матрица толщиной до 2,00 мм) гальванопластикой при плотности тока, равной 10 А/дм², если площадь поверхности пластинки равна 7,6 дм², а выход по току 1,00. Плотность меди принять равной 8900 кг/м³.

Ответ: 13 ч.

12. Для оцинковывания изделий электроосаждением можно воспользоваться раствором $ZnSO_4$ (10 %). Рассчитайте время, за которое толщина покрытия достигнет 100 мкм, если плотность тока будет равна 2 А/дм², а выход по току 0,90. Плотность цинка принять равной 7140 кг/м³.

Ответ: 116 с.

13. Для защиты аппаратуры, предназначенной для работы в море, ее поверхность покрывают слоем кадмия толщиной до 30 мкм. Определите время, за которое будет нанесено такое покрытие поверхности изделия площадью 0,5 м² при плотности тока 1,5 А/дм² и выходе по току 0,98, если процесс ведется из сернокислотного раствора $CdSO_4$. Плотность кадмия принять равной 8650 кг/м³.

Ответ: 50,7 мин.

14. Металлический магний получают электролизом расплава $MgCl_2$ при напряжении 5,0—6,0 В. Определите средний расход электроэнергии на получение 1000 кг магния, если выход по

току равен 0,825. Сколько килограммов магния можно получить в таких условиях за одну смену (8 ч), если сила тока на электролизной установке равна 100 кА?

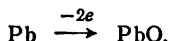
Ответы: 53,6 ГДж; 295 кг.

15. Металлический алюминий получают электролизом расплавленного Al_2O_3 в криолите при напряжении 4,0—4,5 В. Определите максимальный расход электроэнергии на получение 1000 кг алюминия, если выход по току равен 0,875. Сколько килограммов металла можно получить указанным способом действием тока силой 150 кА в течение суток?

Ответы: 55,1 ГДж; 117,5 кг.

16. Алюминиевое изделие электрополируют при напряжении 10—15 В и плотности тока 30 А/дм². Как изменяется масса и толщина поверхности этого изделия за 10 мин полирования, если общая площадь его поверхности равна 236 см², а выход по току составляет 0,85? Плотность алюминия принять равной 2700 кг/м³.

17. Белый пигмент «свинцовые белила» получают электроокислением металлического свинца по реакции:



Процесс идет на свинцовом аноде в щелочном растворе при плотности тока 300 А/м² и напряжении 3,5 В. Определите суточную (за 8 ч) производительность установки и расход электроэнергии на получение 1000 кг продукта, если выход по току равен 0,97, а площадь полезной поверхности анода равна 2,4 м².

Ответы: 21,7 кг; 3,35 ГДж.

18. При серебрении изделий с использованием азотнокислого электролита рекомендуется вести процесс при плотности тока не более 3 А/дм². Рассчитайте максимальную толщину серебряного слоя, образующегося за 2 мин, если выход по току равен 1,00. Плотность серебра принять равной 10 490 кг/м³.

Ответ: 3,84 мкм.

19. Серебрение изделий из растворов цианистых электролитов ведется при плотности тока 0,3 А/дм². Определите время, необходимое для покрытия изделий слоем серебра толщиной 10 мкм, если выход по току равен 0,90. Плотность серебра принять равной 10 490 кг/м³.

Ответ: 58 мин.

20. Изделия, эксплуатируемые в жестких коррозионных условиях, покрывают слоем металлического цинка толщиной в 30 мкм. Рассчитайте расход электроэнергии для покрытия таким слоем поверхности изделия общей площадью 2 м², учитывая, что выход по току равен 0,60, а оцинковывание проводится из раствора $ZnSO_4$ при напряжении 4,0 В. Опишите процессы, протекающие на поверхности оцинкованного изделия во время дождя, если покрытие местами будет повреждено. Плотность цинка принять равной 7140 кг/м³.

Ответ: 8,4 МДж.

21. Электрохимическое лужение изделий проводится из раствора сульфата олова ($SnSO_4$) при плотности тока 2,5 А/дм² до образования слоя олова толщиной до 10 мкм. Определите максимальный расход электроэнергии на покрытие поверхности площадью 150 м², если напряжение на электродах достигает

3,5 В, а выход по току равен 0,95. Какова продолжительность указанного процесса? Плотность олова принять равной 7300 кг/м^3 .

Ответ: 660 кДж; 8 мин.

22. Определите продолжительность времени, необходимого для электрохимического покрытия поверхности изделия площадью $13,5 \text{ см}^2$ слоем золота толщиной 10 мкм, если золочение ведется из раствора KAu(CN)_2 при плотности тока $0,2 \text{ А/дм}^2$ и выходе по току, равном 0,70. Плотность золота принять равной $19\,300 \text{ кг/м}^3$.

Ответ: 67,5 с.

23. Для придания прочности стереотипу для печатания географической карты его покрывают слоем никеля толщиной до 20 мкм. Рассчитайте площадь покрытия, если при выходе по току 0,90 и силе тока 1000 А процесс длится 1,50 ч. Плотность никеля принять равной 8900 кг/м^3 .

Ответ: $8,3 \text{ м}^2$.

24. Чистую медь получают электроэкстракцией из сернокислотного раствора медного купороса действием постоянного тока напряжением 2 В. Определите расход электроэнергии на получение 1000 кг чистой меди, если выход по току равен 0,98.

Ответ: 1,72 МВт·ч.

25. Электрографинирование серебра проводится при напряжении 2,0 В. Определите расход энергии на очистку 1000 кг серебра, если выход по току равен 0,96.

Ответ: 517 кВт·ч.

26. Металлический кобальт получают электроэкстракцией из сернокислотного раствора CoSO_4 при напряжении 4,0 В и плотности тока, достигающей 500 А/дм^2 . Определите расход электроэнергии на получение 1 т чистого кобальта, если выход по току равен 0,80.

Ответ: 16,6 ГДж.

27. Для повышения износоустойчивости гильзы поршневых цилиндров и поршневые кольца покрывают слоем хрома толщиной до 150 мкм. Определите расход электроэнергии на покрытие 1 м^2 поверхности указанных изделий электролизом из раствора хромовой кислоты (H_2CrO_4), если выход по току равен 0,25. Плотность хрома принять равной 7140 кг/м^3 .

28. Определите расход электроэнергии на восстановление изношенных распределительных и коленчатых валов электрохромированием, если процесс проводится при напряжении 6,5 В, суммарная поверхность изделий составляет $0,50 \text{ м}^2$, толщина слоя хрома достигает 100 мкм, а выход по току равен 0,30. Плотность хрома принять равной 7140 кг/м^3 .

Ответ: 43,1 МДж.

В. 2. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

[1, стр. 259—267]

Растворы электролитов обладают ионной электрической проводимостью, т. е. являются проводниками второго рода. В качестве меры электропроводящей способности растворов принята величина, называемая *удельной электрической проводимостью*.

Величина $\gamma_{c,i}$ раствора концентрации c_i вещества i определяется:

электрической проводимостью $G_{c,i}$ 1 м³ рассматриваемого раствора, помещенного между двумя параллельно расположенными химически инертными электродами с площадями s поверхностей каждого по 1 м² и расстоянием между ними 1 м.

Эта величина зависит от концентрации c_i , химической природы и температуры T рассматриваемого раствора. При постоянных c_i и T удельная электрическая проводимость раствора данного вещества i рассчитывается по формуле:

$$\gamma_{c,i} = kG_{c,i} = k/R_{c,i} \text{ [См} \cdot \text{м}^{-1}\text{]}, \quad (87)$$

где k — постоянная электрометрической ячейки* (включает в себя геометрические характеристики измерительного сосуда и смонтированных в него электродов); $R_{c,i}$ — электрическое сопротивление (Ом) рассматриваемого раствора в данной ячейке, $G_{c,i} = 1/R_{c,i}$ — электрическая проводимость (См) этого раствора в указанной ячейке.

В качестве меры способности растворенного вещества переносить в растворе электрические заряды принята величина, называемая *молярной (эквивалентной) электрической проводимостью*.

Молярная (эквивалентная) электрическая проводимость $\lambda_{c,i}$ вещества i в растворе концентрации c_i этого вещества определяется:

электрической проводимостью $G_{c,i}$ объема V м³ раствора, содержащего 1 моль указанного вещества i и помещенного между двумя параллельно расположенными химически инертными электродами с площадями s поверхностей каждого по V м² и расстоянием между ними 1 м.

Из определений следует, что молярная (эквивалентная) электрическая проводимость $\lambda_{c,i}$ вещества i в растворе концентрации c_i в V раз больше удельной электрической проводимости $\gamma_{c,i}$ этого раствора. А поскольку $V = 1/c_i$, то:

$$\lambda_{c,i} = \gamma_{c,i} V = \gamma_{c,i} / c_i \text{ [См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}. \quad (88)$$

При бесконечном разбавлении раствора ($V \rightarrow \infty$, $c_i \rightarrow 0$) факторы, мешающие движению ионов в рас-

* Электрометрической (кондуктометрической) ячейкой называется сосуд со впаянными электродами, специально предназначенный для измерения электрической проводимости растворов.

творе (катафоретическое и релаксационное торможения) полностью устраняются.

В результате этого молярная (эквивалентная) электрическая проводимость приближается к своему максимуму ($\lambda_c \rightarrow \lambda_0$).

Закон Кольрауша: значение этого максимума равно сумме подвижностей катионов ($\lambda_{0,+}$) и анионов ($\lambda_{0,-}$) рассматриваемого электролита в растворе:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}. \quad (89)$$

Подвижность ионов выражает меру их участия в переносе электричества в растворе. Она пропорциональна абсолютной скорости v_{\pm} их движения в данном растворителе:

для катионов — $\lambda_{0,+} = v_+ F$;

для анионов — $\lambda_{0,-} = v_- F$,

где v_+ и v_- — абсолютные скорости катионов и анионов в данном растворителе; F — число Фарадея.

В неразбавленных растворах, вследствие неполной диссоциации растворенного вещества на ионы (слабые электролиты) и взаимодействия ионов (сильные электролиты), $\lambda_c < \lambda_0$, в соответствии с соотношением:

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0, \quad (90)$$

где α — степень электролитической диссоциации, если в растворе слабый электролит, или кажущаяся степень электролитической диссоциации (коэффициент, учитывающий взаимодействие ионов в растворе), если в растворе сильный электролит.

Пример 1. Удельная электрическая проводимость раствора LiCl (0,02 н.) при 25 °C равна 0,209 См·м⁻¹. Рассчитайте степень электролитической диссоциации LiCl в указанных условиях.

Решение. Вначале рассчитаем молярную концентрацию c рассматриваемого раствора:

$$c = (N/z) 1000 = (0,02/1) \cdot 1000 = 20 \text{ моль/м}^3.$$

Здесь N — нормальность раствора; z — «валентность» соли (равна произведению числа катионов или анионов в молекуле соли на их валентность).

Далее, воспользовавшись формулой (88), рассчитаем молярную электрическую проводимость $\lambda_{c, \text{LiCl}}$ при указанных в задаче условиях:

$$\lambda_c = \gamma_c / c = 0,209 / 20 = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Затем по [2, табл. 65] находим значения подвижностей $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ ионов Li⁺ и Cl⁻ при 25 °C: $\lambda_{0,+} =$

$\equiv 3,85 \cdot 10^{-3}$ и $\lambda_{0,-} = 7,635 \cdot 10^{-3}$ См \cdot м² \cdot моль⁻¹. Используя эти величины, по закону Кольрауша [формула (89)] рассчитываем значение предельной молярной электрической проводимости $\lambda_{c, \text{LiCl}}$ при 25 °С:

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} = 3,85 \cdot 10^{-3} + 7,635 \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,148 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Окончательно, используя полученные результаты, по формуле (90) рассчитываем значение искомой величины:

$$\alpha = \lambda_c / \lambda_0 = 1,04 \cdot 10^{-2} / (1,148 \cdot 10^{-2}) = 0,906.$$

Пример 2. Рассчитать удельную электрическую проводимость и pH 0,16 М водного раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ при 25 °С.

Решение. Пропионовая кислота одноосновная, поэтому для расчета ее степени электролитической диссоциации α воспользуемся формулой (70). Молярность c раствора дана в условии задачи, а значение константы диссоциации K_d пропионовой кислоты найдем в [2, табл. 75]: $K_d = 1,34 \cdot 10^{-5}$. Подставив соответствующие значения и произведя преобразования, получим квадратное уравнение:

$$0,16\alpha^2 + 1,34 \cdot 10^{-5}\alpha - 1,34 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Решая его на ПМК по программе, приведенной в Примере 5 разд. II. 6, получим: $\alpha_1 = 9,11 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha_2 = -9,19 \cdot 10^{-3}$. Второй корень явно не имеет физического смысла. Следовательно, за значение α следует брать первый корень: $\alpha = 0,00911$.

Значение α можно рассчитать и приближенным методом — получим почти такой же результат:

$$\alpha = \sqrt{K_d/c} = \sqrt{1,34 \cdot 10^{-5}/0,16} = 0,00915.$$

По определению — для электролита типа КА имеем:

$$\alpha = [K^+]/c = [A^-]/c.$$

Следовательно, концентрация $[H^+]$ в рассматриваемом растворе равна:

$$[H^+] = \alpha c = 0,00911 \cdot 0,16 = 0,00146 \text{ М};$$

$$\text{pH} = -\lg 0,00146 = 2,84.$$

Для расчета удельной электрической проводимости γ_c рассматриваемого раствора воспользуемся форму-

лой (88). Вначале по [2, табл. 65] находим подвижности $\lambda_{0,+}$ и $\lambda_{0,-}$ ионов H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ в воде при 25 °C:

$$\lambda_{0,+} = 3,498 \cdot 10^{-2} \quad \text{и} \quad \lambda_{0,-} = 3,58 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Затем по этим значениям, воспользовавшись законом Кольрауша [формула (89)], рассчитаем предельную молярную электрическую проводимость λ_0 пропионовой кислоты в воде при 25 °C:

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} = 3,498 \cdot 10^{-2} + 3,58 \cdot 10^{-3} = \\ &= 3,856 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Далее, по формуле (90) рассчитаем молярную (эквивалентную) электрическую проводимость λ_c рассматриваемого раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$:

$$\lambda_c = \alpha \lambda_0 = 0,00911 \cdot 3,858 \cdot 10^{-2} = 3,513 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

И в заключение по формуле (88) рассчитаем искомое значение удельной электрической проводимости рассматриваемого раствора:

$$\gamma_c = c \lambda_c = 160 \cdot 3,513 \cdot 10^{-4} = 5,62 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Здесь c — молярная концентрация рассматриваемого раствора (0,16 М = 160 моль/м³).

Пример 3. По значениям молярной электрической проводимости растворов NH_4OH , приведенным в [2, табл. 66], рассчитайте подвижность иона аммония NH_4^+ в воде при 25 °C.

Решение. Используя формулу (70), по методике, описанной в решении Примера 2, рассчитаем значения α_c степени электролитической диссоциации гидроксида аммония в растворах с разведениями V , равными 64, 128 и 256 л/моль (наиболее разбавленные растворы из описанных в [2, табл. 66]). Им соответствуют концентрации: $1,56 \cdot 10^{-2}$, $7,81 \cdot 10^{-3}$ и $3,91 \cdot 10^{-3}$ М. Значение K_d гидроксида аммония при 25 °C найдем в [2, табл. 75]: $K_d = 1,77 \cdot 10^{-5}$. Подставляя соответствующие значения в квадратное уравнение:

$$c\alpha^2 + K_d\alpha - K_d = 0$$

и решая его, получаем:

$$\begin{aligned} \text{для разведения 64 л/моль} &\quad \alpha = 3,310 \cdot 10^{-2}; \\ \text{для разведения 128 л/моль} &\quad \alpha = 4,648 \cdot 10^{-2}; \\ \text{для разведения 256 л/моль} &\quad \alpha = 6,509 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Далее, используя полученные результаты и значения λ_c молярных электрических проводимостей NH_4OH , приведенные в [2, табл. 66], по формуле (90) рассчитываем значения λ_0 предельной молярной электрической проводимости NH_4OH в воде при 25 °C. Получаем:

$$\text{для } V = 64 \text{ л/моль} \quad \lambda_0 = 9,5 \cdot 10^{-4} / (3,310 \cdot 10^{-2}) = \\ = 2,87 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{для } V = 128 \text{ л/моль} \quad \lambda_0 = 1,35 \cdot 10^{-3} / (4,648 \cdot 10^{-2}) = \\ = 2,90 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{для } V = 256 \text{ л/моль} \quad \lambda_0 = 1,82 \cdot 10^{-3} / (6,509 \cdot 10^{-2}) = \\ = 2,80 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Результаты расчетов имеют хорошую сходимость, что подтверждает правильность выбранного метода решения задачи.

Для дальнейшего ведения расчета определим среднее арифметическое из полученных результатов:

$$\lambda_{0, \text{ср}} = (2,87 + 2,90 + 2,80) \cdot 10^{-2} / 3 = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В заключение, воспользовавшись законом Кольрауша, рассчитываем искомое значение $\lambda_{0, +}$ подвижности иона NH_4^+ :

$$\lambda_{0, +} = \lambda_{0, \text{ср}} - \lambda_{0, -} = 2,86 \cdot 10^{-2} - 1,983 \cdot 10^{-2} = \\ = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Здесь $\lambda_{0, -} = 1,983 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ — подвижность ионов OH^- в воде при 25 °C [2, табл. 65].

Пример 4. Удельная электрическая проводимость насыщенного водного раствора оксалата кадмия CdC_2O_4 при 20 °C равна $1,415 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте произведение растворимости этой соли в воде при указанных условиях. Удельную электрическую проводимость дистиллированной воды принять равной $2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Внесем поправку на электрическую проводимость воды. Тогда для рассматриваемой соли в растворе имеем:

$$\gamma_c = \gamma - \gamma_b = 1,415 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6} = 1,413 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Здесь γ и γ_b — значения удельных электрических проводимостей испытуемого раствора и дистиллированной воды, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

По [2, табл. 65] найдем значения подвижностей ионов Cd^{2+} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в воде при 25 °C: $\lambda_{0, +} = 5,4 \cdot 10^{-3}$ и $\lambda_{0, -} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Используя эти значения, по закону Кольрауша [формула (89)] рассчитаем предельную молярную электрическую проводимость CdC_2O_4 в воде при 25°C :

$$\begin{aligned}\lambda_{0\ 25} &= \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} = 5,4 \cdot 10^{-3} + 7,4 \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,28 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Воспользовавшись уравнением для пересчета, приведенным [2, табл. 65], рассчитаем значение $\lambda_{0\ 20}$ предельной электрической проводимости CdC_2O_4 при 20°C (условия задачи):

$$\begin{aligned}\lambda_{0\ 20} &= \lambda_{0\ 25} [1 + \alpha' (t - 25)] = 1,28 \cdot 10^{-2} [1 + 0,02 (20 - 25)] = \\ &= 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Здесь t — температура, к которой приводится значение $\lambda_{0\ 25}$ ($^\circ\text{C}$); α' — поправочный коэффициент.

Так как в сильно разбавленных растворах электролиты диссоциируют полностью, имеем: $\lambda_c \approx \lambda_0$. Учитывая это, по формуле (88) находим:

$$\begin{aligned}c &= \gamma_c / \lambda_c \approx \gamma_c / \lambda_0 = 1,413 \cdot 10^{-3} / (1,15 \cdot 10^{-2}) = \\ &= 1,227 \cdot 10^{-1} \text{ моль/м}^3 = 1,227 \cdot 10^{-4} \text{ М}.\end{aligned}$$

В заключение рассчитываем искомую величину (произведение растворимости CdC_2O_4) по формуле:

$$L = s^k + a k a^a,$$

где s — растворимость рассматриваемой соли (моль/л); k и a — числа катионов и анионов, на которые диссоциирует молекула рассматриваемого электролита при растворении.

Для CdC_2O_4 $k = 1$ и $a = 1$. Подставив соответствующие значения в формулу, имеем: $L = s^2$. По условию задачи исследуемый раствор насыщенный, следовательно: $s = c$. Учитывая последнее, получим:

$$L = (1,227 \cdot 10^{-4})^2 = 1,50 \cdot 10^{-8}.$$

Пример 5. 25 см³ нитрующей смеси разбавили водой, доведя объем раствора до 500 см³, и 10 см³ подготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором КОН (1,072 н). По нижеприведенным результатам этого титрования рассчитайте содержание HNO_3 и H_2SO_4 в нитрующей смеси (плотность нитрующей смеси принять равной 1330 кг/м³):

V_{KOH} , см ³	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
R , Ом	346,0	414,9	507,6	657,9	714,3	690,0	671,4	490,2	427,4

Решение. Пересчитаем результаты титрования из единиц электрического сопротивления (Ом) в единицы электрической проводимости (См): $G = 1/R$:

$V_{\text{KOH}}, \text{ см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
$G \cdot 10^3, \text{ См}$	2,85	2,41	1,97	1,52	1,40	1,45	1,75	2,04	2,64

По полученным данным построим в координатах $V - G$ график кондуктометрического титрования (рис. 20). На графике отметим две точки излома: точ-

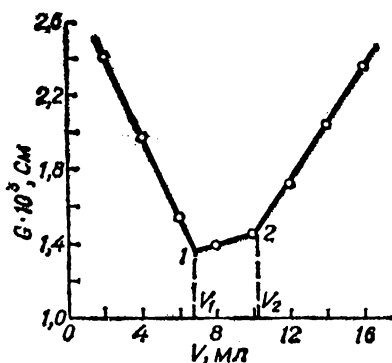


Рис. 20

ка 1 соответствует концу титрования суммы HNO_3 и H_2SO_4 до первой ступени диссоциации ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$) $= 6,8 \text{ см}^3$, а точка 2 — концу титрования H_2SO_4 после второй ступени диссоциации ($\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) ($V_2 = 10,3 \text{ см}^3$). Отсюда следует, что на нейтрализацию продукта одной ступени диссоциации H_2SO_4 расходуется $V'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = V_2 - V_1 = 10,3 - 6,8 = 3,5 \text{ см}^3$ рабочего раствора. Тогда расход рабочего раствора на полную нейтрализацию H_2SO_4 равен: $V''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2V'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 3,5 = 7,0 \text{ см}^3$, а на нейтрализацию HNO_3 : $V_{\text{HNO}_3} = V_2 - V''_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 10,7 - 7,0 = 3,3 \text{ см}^3$. По полученным данным рассчитаем концентрации c'_{HNO_3} и $c'_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ азотной и серной кислот во взятом для титрования (подготовленном) растворе:

$$c'_{\text{HNO}_3} = c_p V_{\text{HNO}_3} / V_{\text{пр}} = 1,072 \cdot 3,3 / 10 = 0,354 \text{ M};$$

$$c'_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_p V'_{\text{H}_2\text{SO}_4} / V_{\text{пр}} = 1,072 \cdot 3,5 / 10 = 0,365 \text{ M}.$$

Здесь c_p — концентрация рабочего раствора [KOH (1,072 M)];
 $V_{пр}$ — объем пробы раствора, подготовленного к титрованию (разбавленного).

При подготовке нитрующей смеси к титрованию ее разбавили в $500/25 = 20$ раз. Следовательно, в исходной нитрующей смеси (до разбавления) концентрации кислот были в 20 раз больше, т. е. равнялись:

$$\text{азотной кислоты} — c_{\text{HNO}_3}^0 = 0,354 \cdot 20 = 7,08 \text{ M (7080 моль/м}^3\text{)};$$

$$\text{серной кислоты} — c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 0,365 \cdot 20 = 7,30 \text{ M (7300 моль/м}^3\text{)}.$$

Отсюда следует, что в 1 м³ исследуемой нитрующей смеси содержится:

$$\text{азотной кислоты} — m_{\text{HNO}_3} = c_{\text{HNO}_3}^0 M_{\text{HNO}_3} = 7080 \cdot 0,063 = 446 \text{ кг};$$

$$\text{серной кислоты} — m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7300 \cdot 0,098 = 715 \text{ кг}$$

Здесь M_{HNO_3} и $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — молярные массы азотной и серной кислот, в кг/моль.

По условиям задачи ($\rho = 1330$ кг/м³) масса 1 м³ нитрующей смеси равна 1330 кг. Следовательно, содержание кислот в ней будет составлять, в % (масс.):

$$\text{азотной кислоты} — 446 \cdot 100/1330 = 33,53;$$

$$\text{серной кислоты} — 715 \cdot 100/1330 = 53,76.$$

Задачи и упражнения

1. Исходя из свойств удельной электрической проводимости растворов электролитов, закончите выражения $\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_c =$ и

$\lim_{c \rightarrow \infty} \gamma_c =$. Ответы обоснуйте.

2. Исходя из свойств молярной (эквивалентной) электрической проводимости электролитов, закончите выражения $\lim_{c \rightarrow 0} \lambda_c =$ и

$\lim_{c \rightarrow \infty} \lambda_c =$. Ответы обоснуйте.

3. Дайте объяснение наличию пределов возрастания удельной электрической проводимости растворов и молярной (эквивалентной) электрической проводимости электролитов.

4. Степень электролитической диссоциации слабого электролита в разбавленных растворах можно рассчитывать по формуле: $\alpha_c = \lambda_c/\lambda_0$. Почему эта формула неприемлема для расчета степени электролитической диссоциации слабых электролитов в неразбавленных растворах?

5. Известно, что сильные электролиты диссоциируют на ионы в любых растворах нацело. Почему же для этих электролитов $\alpha_c = \lambda_c/\lambda_0 < 1$?

6. Электролиты в кристаллическом виде обычно являются изоляторами, т. е. не проводят электрический ток. Объясните, почему эти вещества в расплавленном или растворенном виде хорошо проводят электрический ток.

7. Если в раствор $ZnSO_4$ опустить инертные электроды (платиновые или угольные) и подать на них постоянное напряжение около 0,5 В, то через непродолжительное время ток в цепи прекращается. Если же на электроды подать напряжение примерно 3 В, то наблюдается быстрое понижение силы тока в цепи до установления некоторого постоянного значения. Объясните эти наблюдения.

8. Почему для измерения электрической проводимости растворов необходимо пользоваться приборами, работающими на переменном токе, а для измерения электрической проводимости проводников первого рода допустимо использовать любые приборы (работающие как на постоянном, так и на переменном токе)?

9. Удельная электрическая проводимость c -молярного раствора вещества В равна γ . Рассчитайте кажущуюся степень электролитической диссоциации этого вещества в указанных условиях.

Вариант	В	c , М	γ , $См \cdot м^{-1}$	Ответ
1	NH_4CNS	0,046	0,572	0,89
2	Na_2CO_3	0,052	0,483	0,78
3	$Ba(OOCCH_3)_2$	0,030	0,242	0,77
4	KBr	0,058	0,780	0,89
5	$CaCl_2$	0,075	0,792	0,78
6	$Co(NO_3)_2$	0,090	0,841	0,78
7	$MnCl_2$	0,065	0,620	0,73
8	$CuSO_4$	0,060	0,305	0,43
9	$NiSO_4$	0,055	0,250	0,34
10	Ag_2SO_4	0,005	0,063	0,89
11	$Zn(OOCCH_3)_2$	0,080	0,427	0,55
12	$K_4Fe(CN)_6$	0,050	0,666	0,72

10. Рассчитайте удельную электрическую проводимость и pH c -молярного раствора вещества В.

Вариант	В	c , М	Ответы
1	$HCOOH$	0,30	0,291; 2,14
2	CH_3COOH	0,50	0,109; 2,53
3	C_2H_5COOH	0,40	0,089; 2,64
4	C_3H_7COOH	0,64	0,130; 2,51
5	C_4H_9COOH	0,36	0,094; 2,64
6	C_6H_5COOH	0,02	0,062; 2,96
7	$CH_2ClCOOH$	0,60	0,111; 2,55
8	$CHCl_2COOH$	0,67	5,17; 0,88
9	CCl_3COOH	0,20	4,78; 0,91
10	NH_4OH	0,47	0,078; 11,46
11	$HCOOH$	0,10	0,167; 2,38
12	$CH_2ClCOOH$	0,35	0,085; 2,50
13	$CHCl_2COOH$	0,23	2,32; 1,12
14	CH_3COOH	0,30	0,085; 2,64

11*. По данным, приведенным в [2, табл. 62], рассчитайте кажущуюся степень электролитической диссоциации KCl в с-молярном водном растворе при $T^{\circ}\text{C}$.

Вариант	c, M	$T, ^{\circ}\text{C}$	Ответ	Вариант	c, M	$T, ^{\circ}\text{C}$	Ответ
1	0,01	0	0,950	14	0,1	0	0,875
2	0,01	5	0,997	15	0,1	5	0,921
3	0,01	10	0,972	16	0,1	10	0,889
4	0,01	15	0,957	17	0,1	15	0,874
5	0,01	20	0,948	18	0,1	20	0,865
6	0,01	25	0,943	19	0,1	25	0,860
7	0,01	30	0,942	20	0,1	30	0,857
8	0,02	0	0,931	21	1,0	0	0,801
9	0,02	5	0,974	22	1,0	5	0,825

Проанализируйте ответы, приложенные к задаче, и объясните, почему:

а) при повышении температуры от 5°C и выше кажущаяся степень электролитической диссоциации KCl в водном растворе уменьшается; б) при увеличении концентрации KCl кажущаяся степень его электролитической диссоциации уменьшается.

12. Используя данные, приведенные в [2, табл. 66], рассчитайте подвижность при 25°C иона: а) гидразиния (H_5N_2^+); б) диметиламиния ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$); в) диэтиламиния ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+$); г) метиламиния (CH_5N^+); д) пиперидиния ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$); е) пропиламиния ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$); ж) триметиламиния ($\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$); з) этиламиния ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$).

Ответы: $6,37 \cdot 10^{-3}$; $5,28 \cdot 10^{-3}$; $4,45 \cdot 10^{-3}$; $5,67 \cdot 10^{-3}$; $3,38 \cdot 10^{-3}$; $5,70 \cdot 10^{-4}$; $5,03 \cdot 10^{-3}$; $9,13 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

13. Удельная электрическая проводимость насыщенного водного раствора трудно растворимой соли В при температуре T равна γ . Рассчитайте произведение растворимости этой соли.

Вариант	В	$T, ^{\circ}\text{C}$	$\gamma, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	Ответ
1	AgBr	25	$1,170 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-13}$
2	AgCl	25	$2,506 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-10}$
3	AgCrO ₄	25	$1,559 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-12}$
4	AgCNS	25	$1,548 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-12}$
5	BaSO ₄	25	$1,456 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$
6	BaCrO ₄	20	$1,547 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-10}$
7	CaCO ₃	25	$1,170 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-9}$
8	CaCrO ₄	20	$6,262 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-9}$
9	PbSO ₄	25	$1,712 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-8}$
10	SrSO ₄	20	$7,123 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
11	AgIO ₃	20	$1,606 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$

14. 10 см³ пробы рассола разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 500 см³. Затем 15 см³ приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором AgNO₃ (0,189 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию NaCl в испытуемом рассоле.

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{ см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
$R, \text{ Ом}$	885,0	885,0	885,0	885,0	793,6	617,3	485,4	404,9	346,0

Ответ: 272,7 кг/м³.

15. Для определения содержания серебра, навеску сплава массой $1,745 \cdot 10^{-3}$ кг растворили в азотной кислоте и объем полученного раствора довели дистиллированной водой до 200 см³. Затем 10 см³ приготовленного раствора оттитровали кондуктометрически раствором NH_4CNS (0,934 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание серебра в сплаве, в % (масс.).

$V_{\text{NH}_4\text{CNS}}, \text{ см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
$R, \text{ Ом}$	806,5	806,5	806,5	793,6	645,2	640,5	469,5	411,5

Ответ: 67,63 % (масс.).

16. 20 см³ отработанной нитрующей смеси производства нитробензола разбавили дистиллированной водой, доведя объем раствора до 500 см³. Затем 10 см³ приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором NaOH (1,12 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте содержание HNO_3 и H_2SO_4 в исследуемой смеси, в % (масс.); плотность исследуемой смеси принять равной 1635 кг/м³:

$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$R, \text{ Ом}$	366,3	409,8	565,0	769,2	793,3
$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$R, \text{ Ом}$	757,6	724,6	689,7	662,2	581,4

Ответы: 72,7 и 0,65 % (масс.).

17. 20 см³ раствора электролитической щелочи, полученного при электролизе водного раствора NaCl на твердом катоде, разбавили дистиллированной водой, доведя объем до 1000 см³. Затем 10 см³ приготовленного раствора оттитровывали кондуктометрически раствором HCl (0,107 н.). По нижеприведенным результатам титрования рассчитайте массовую концентрацию исследуемого раствора:

$V_{\text{HCl}}, \text{ см}^3$	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
$R, \text{ Ом}$	243,3	303,9	404,9	606,1	507,6	425,5	322,6	273,2

Ответ: 155,9 кг/м³.

VI. 1. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

[1, стр. 268—270, 278—294]

Свойства дисперсных (коллоидных) систем в основном определяются их *дисперсностью* (измельченностью дисперсной фазы) и в значительной мере зависят от агрегатных состояний их фаз. Дисперсность системы принято выражать через средний диаметр $D_{\text{ср}}$ частиц или удельную площадь $s_{\text{уд}}$ поверхности ее дисперсной фазы. Для дисперсных систем со сферическими частицами дисперсной фазы имеем:

$$s_{\text{уд}} = 6/D_{\text{ср}} [\text{м}^2/\text{м}^3] = 6/D_{\text{ср}} \rho [\text{м}^2/\text{кг}], \quad (91)$$

где ρ — плотность материала дисперсной фазы ($\text{кг}/\text{м}^3$).

По агрегатному состоянию фаз дисперсные системы классифицируются на 8 основных типов: лиозоли (Т—Ж), эмульсии (Ж—Ж), пены (Г—Ж), гели (Ж—Т), сплавы (Т—Т), твердые пены (Г—Т) и две разновидности аэрозолей (Т—Г и Ж—Г), где Т, Ж, Г — твердое, жидкое и газообразное (пар) тела.

Дисперсные системы обладают большим запасом поверхностной энергии, т. е. высоким термодинамическим потенциалом. Поэтому, согласно второму закону термодинамики, они склонны к сокращению площади $s_{\text{уд}}$ поверхности раздела фаз, что сообщает им склонность к самопроизвольному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы, приводящему к разделению фаз, расслаиванию системы.

Дисперсные системы могут образовываться самопроизвольно (*диспергационный* способ получения) или самопроизвольно в результате прерванного самопроизвольного процессов (*конденсационный* способ получения). В обоих случаях получаемая дисперсная система должна быть стабилизирована. Достигается это адсорбцией на поверхности образующихся частиц дис-

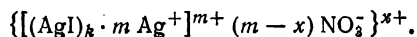
персной фазы поверхностно-активных веществ (ПАВ) или соответствующих ионов электролита-стабилизатора. При адсорбции ПАВ часть поверхностной энергии дисперсной системы расходуется на работу адсорбции. В результате этого термодинамический потенциал системы понижается и система «лишается» возможности самопроизвольного слипания (слияния) частиц, т. е. стабилизируется. Стабилизация дисперсных систем ПАВ называется *коллоидной защитой*.

Стабилизирующее действие электролитов рассмотрим на примере образования гидрозоля иодида серебра по реакции:



Если в раствор AgNO_3 постепенно при интенсивном перемешивании вливать раствор KI , то осадок иодида серебра формируется в присутствии ионов Ag^+ , NO_3^- и K^+ (ионы I^- в этих условиях сразу же связываются в AgI и поэтому в системе отсутствуют). В таких условиях на поверхности кристаллов $(\text{AgI})_k$ в момент их зарождения будут адсорбироваться согласно *правилу Панета — Фаянса* ионы Ag^+ . В результате образуются *ядра* коллоидных частиц, несущие в среднем по m положительных электрических зарядов, поступивших с ионами Ag^+ (*потенциалопределяющие ионы*); $[(\text{AgI})_k \cdot m\text{Ag}^+]^{m+}$.

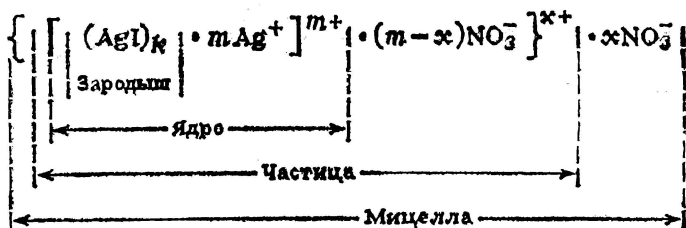
Под действием сил электростатического взаимодействия из раствора к ядрам притягиваются в среднем по $(m - x)$ присутствующих в системе *противоионов* NO_3^- (ионы, знак электрических зарядов которых противоположен знаку зарядов ядер). В итоге образуются положительно заряженные *коллоидные частицы*



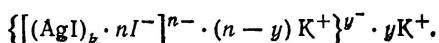
Средний электрический заряд x коллоидных частиц равен алгебраической сумме электрических зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов, входящих в состав этих частиц: $x = m - (m - x)$.

Наряду с силами электростатического взаимодействия, в дисперсной системе действуют и силы диффузии. Вследствие этого часть противоионов NO_3^- остается в растворе и обладает свободой движения. Совместно с этими свободными противоионами NO_3^- коллоидные частицы составляют так называемые

мицеллы, средний состав которых можно описать формулой *:



Если изменить условия формирования осадка иодида серебра: раствор $AgNO_3$ вливать в раствор KI , то процесс будет идти в присутствии ионов K^+ , I^- и NO_3^- (ионы Ag^+ в этих условиях сразу же связываются в AgI и поэтому в систему отсутствуют). Это влечет за собой изменение знака электрических зарядов ядер коллоидных частиц и приводит к изменению знака электрических зарядов самих коллоидных частиц. Наряду с этим изменится и средний состав мицелл:



Как следует из вышеизложенного, в любом случае мицеллы электронейтральны. Они как бы представляют собой структурные единицы коллоидной системы.

Значение среднего электрического заряда коллоидных частиц определяется разностью электростатических потенциалов, возникающей между коллоидными частицами и раствором при установлении равновесия в системе. Эта разность потенциалов называется ζ -потенциалом (дзета-потенциал) системы. Чем больше ζ -потенциал системы, тем больше значение среднего электрического заряда коллоидных частиц.

Наличие у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов приводит к их взаимному отталкиванию. Это обстоятельство препятствует возможному слипанию (слиянию) частиц дисперсной фазы и, тем самым, сообщает системе так называемую коллоид-

* Здесь рассматриваются случаи недостатка реактива-осадителя; при его избытке в системе протекают более сложные процессы, сопровождающиеся изменениями строения мицелл и знака среднего электрического заряда коллоидных частиц.

ную устойчивость. Чем больше средний электрический заряд коллоидных частиц, тем больше силы их взаимного отталкивания. Следовательно, чем больше ζ -потенциал системы, тем больше ее коллоидная устойчивость. Электролит, в состав которого входят ионы, адсорбирующиеся на поверхности дисперсных частиц (потенциалоопределяющие ионы), называется *электролитом-стабилизатором*.

Если в дисперсную систему вводить большое количество электролита, то произойдет увеличение количества противоионов в адсорбционном слое коллоидных частиц. Это повлечет за собой уменьшение среднего электрического заряда коллоидных частиц и соответствующее снижение ζ -потенциала системы. В итоге взаимное отталкивание частиц ослабеет и увеличится вероятность их столкновений. А столкновение коллоидных частиц, согласно принципу минимума свободной энергии, приводит к их слипанию (слиянию). В результате будет происходить их *коагуляция* (коалесценция), за которой может последовать оседание укрупнившихся частиц — *седиментация*.

Коагулирующее действие оказывают лишь те ионы электролита, знак электрического заряда которых противоположен знаку заряда коллоидных частиц рассматриваемой дисперсной системы. Эти ионы называются *ионами-коагуляторами*, а электролит, в состав которого они входят — *электролитом-коагулятором*.

Минимальная концентрация электролита-коагулятора, вызывающая в системе коагуляцию, называется *порогом коагуляции* или критической концентрацией $c_{кр}$:

$$c_{кр} = V_3 c / (V + V_3) = n / (V + V_3) \text{ [моль/м}^3\text{]}, \quad (92)$$

где V — объем образца коллоидной системы, м^3 ; V_3 — объем раствора электролита-коагулятора, введение которого вызвало во взятом образце коллоидной системы быструю коагуляцию, м^3 ; c и n — концентрация (моль/ м^3) и количество (моль) ионов-коагуляторов в использованном объеме V_3 раствора электролита-коагулятора.

Установлено, что порог коагуляции $c_{кр}$ обратно пропорционален шестой степени электрического заряда (валентности) z ионов-коагуляторов (Дерягин):

$$c_{кр} = k T^5 / z^6, \quad (93)$$

где T — температура системы, К; k — коэффициент, зависящий от физических свойств фаз системы.

Пример. На коагуляцию гидрозоля нидида серебра из $1,0 \cdot 10^{-2}$ м³ сточных вод КБО потребовалось $8,0 \cdot 10^{-4}$ м³ 10 %-го раствора NaCl (плотность $1,07 \cdot 10^3$ кг/м³). Рассчитайте расход 28 %-го раствора $Al_2(SO_4)_3$ (плотность $1,30 \cdot 10^3$ кг/м³) для извлечения AgI из 100 м³ указанных сточных вод, если электрический заряд коллоидных частиц нидида серебра в этих водах: а) положительный; б) отрицательный.

Решение. Количество n_1 вещества NaCl в $8,0 \cdot 10^{-4}$ м³ 10 %-го раствора NaCl равно:

$$n_1 = V_1 \rho_1 g_1 / (100 M_1) = \\ = 8,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,07 \cdot 10^3 \cdot 10 / (100 \cdot 0,0585) = 1,46 \text{ моль,}$$

где V_1 , ρ_1 и g_1 — объем (м³), плотность (кг/м³) и концентрация (%) взятого раствора NaCl; M_1 — молярная масса NaCl (кг/моль).

Отсюда: порог коагуляции $c'_{кр}$ сточных вод по NaCl равен [см. формула (92)]:

$$c'_{кр} = 1,46 / (1,0 \cdot 10^{-2} + 8,0 \cdot 10^{-4}) = 1,46 / (1,08 \cdot 10^{-2}) = \\ = 135 \text{ моль/м}^3.$$

а. Если электрический заряд коллоидных частиц положительный, то ионами-коагуляторами в $Al_2(SO_4)_3$ являются ионы SO_4^{2-} ($z = 2$). Порог коагуляции ($c''_{кр}$) рассматриваемого гидрозоля по ионам SO_4^{2-} , согласно формуле (93), равен:

$$c''_{кр} = c'_{кр} / 2^6 = 135 / 64 = 2,12 \text{ моль/м}^3.$$

Следовательно, для коагуляции 100 м³ сточных вод потребуется ионов SO_4^{2-} : $n_2 = 2,12 \cdot 100 = 212$ моль. Масса m_2 $Al_2(SO_4)_3$, содержащая такое количество ионов SO_4^{2-} , равна:

$$m_2 = n_2 M_2 / 3 = 212 \cdot 0,342 / 3 = 24,2 \text{ кг}$$

где M_2 — молярная масса $Al_2(SO_4)_3$; 3 — число ионов SO_4^{2-} в молекуле $Al_2(SO_4)_3$.

Объем V_2 раствора $Al_2(SO_4)_3$, содержащий такую массу соли, равен:

$$V_2 = m_2 \cdot 100 / g_2 \rho_2 = 24,2 \cdot 100 / (28 \cdot 1,30 \cdot 10^3) = 6,65 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3,$$

где g_2 и ρ_2 — концентрация (%) и плотность (кг/м³) раствора $Al_2(SO_4)_3$.

б. Если электрический заряд коллоидных частиц отрицательный, то ионами-коагуляторами в $Al_2(SO_4)_3$

являются ионы Al^{3+} ($z = 3$). Порог коагуляции ($c'''_{\text{кр}}$) рассматриваемого гидрозоля по ионам Al^{3+} , согласно формуле (93), равен:

$$c'''_{\text{кр}} = c'_{\text{кр}}/3^6 = 135/729 = 0,186 \text{ моль/м}^3.$$

Для коагуляции сточных вод в этом случае потребуются ионов Al^{3+} : $n_3 = 0,186 \cdot 100 = 18,6$ моль. Масса $m_3 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащая такое количество ионов Al^{3+} , равна:

$$m_3 = n_3 M_2 / 2 = 18,6 \cdot 0,342 / 2 = 3,18 \text{ кг.}$$

где 2 — число ионов Al^{3+} в молекуле $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Объем V_3 раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий такую массу соли, равен:

$$V_3 = m_3 \cdot 100 / (g_2 \rho_2) = 3,18 \cdot 100 / (28 \cdot 1,30 \cdot 10^3) = 8,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

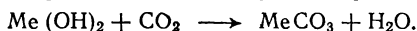
Ответы: а) $6,65 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$; б) $8,74 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Задачи и упражнения

1. При действии раствора NaOH на раствор MgCl_2 образуется белый студенистый осадок (коллоидный раствор). В присутствии I_2 этот осадок приобретает бурую окраску (*метод Петрашеня*). Запишите формулы коллоидных частиц в первом и во втором случаях. В чем заключается их различие? Укажите знак заряда частиц.

Ответ: заряд положителен.

2. При длительном хранении насыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в открытых емкостях в них появляется муть: образуются малорастворимые карбонаты вследствие поглощения растворами CO_2 из воздуха и протекания реакций:



Почему эти карбонаты не оседают? Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц. Как можно вызвать оседание MeCO_3 из этих систем?

3. При действии на ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} в разбавленных растворах на холоду образуются плохо оседающие мелкие кристаллы, а в концентрированных растворах при нагревании образуются быстрорастущие крупные кристаллы. Объясните причину такого различия. Напишите формулы мицелл и укажите знаки электрических зарядов коллоидных частиц получающихся взвесей. Какими еще способами можно ускорить выпадение осадка в этих растворах?

4. При осаждении ионов Ba^{2+} действием K_2CrO_4 нагревание способствует быстрому появлению осадка BaCrO_4 , хотя растворимость его при этом возрастает. Чем объясняется это явление? Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда частиц образующегося золя. Как еще можно ускорить выпадение осадка в этом случае?

5. При химическом анализе осаждение ионов Zn^{2+} действием H_2S проводят в присутствии CH_3COONa . Каково назначение CH_3COONa в этом процессе? Напишите формулу мицелл золя ZnS , образующегося в отсутствие CH_3COONa . Как еще можно вызвать ускоренное оседание частиц ZnS в данном анализе?

6. В каком порядке следует сливать растворы:

а) H_3AsO_3 и $(NH_4)_2S$; б) $CdCl_2$ и Na_2S ; в) H_3AsO_4 и $(NH_4)_2S$; г) $AgNO_3$ и KI , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими: а) положительные электрические заряды; б) отрицательные электрические заряды? Напишите формулу мицелл образующегося золя.

7. Почему для промывания осадков галогенидов серебра и многих сульфидов используют не дистиллированную воду, а растворы HNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4OOCCH_3 и т. п.?

8. При достаточно медленном введении вещества В в разбавленный раствор вещества А возможно образование гидрозоля вещества С. Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Какое из рекомандованных веществ является наиболее экономичным коагулятором этого золя? Какие еще имеются возможности для отделения вещества С от жидкости?

Вариант	А	В	С	Коагулятор
1	$NaCl$	KH_2SbO_4	NaH_2SbO_4	NH_4Cl ; K_2SO_4 ; $FeCl_3$
2	NaI	$AgNO_3$	AgI	NaF ; $Ca(NO_3)_2$; K_2SO_4
3	$MgCl_2$	$NaOH$	$Mg(OH)_2$	KCl ; $Zn(AC)_2$ *; $AlCl_3$
4	NH_4CNS	$AgNO_3$	$AgCNS$	KNO_3 ; $NaAc$; Na_2SO_4
5	$CaCl_2$	H_2SO_4	$CaSO_4$	$ZnCl_2$; $AlCl_3$; $NaAc$
6	$BaCl_2$	$CaSO_4$	$BaSO_4$	NH_4Cl ; $AlCl_3$; $Zn(AC)_2$
7	$BeCl_2$	NH_4OH	$Be(OH)_2$	Na_2SO_4 ; $ZnCl_2$; KNO_3
8	$(NH_4)_2S$	$AgNO_3$	Ag_2S	$Ba(NO_3)_2$; KAc ; Na_2SO_4
9	$AlCl_3$	$NaOH$	$Al(OH)_3$	Na_2SO_4 ; KNO_3 ; $CaCl_2$
10	$CrCl_3$	NH_4OH	$Cr(OH)_3$	Na_2SO_4 ; KCl ; $BaCl_2$
11	$ZnCl_2$	$NaOH$	$Zn(OH)_2$	$NaAc$; K_2SO_4 ; $SrCl_2$
12	$ZnCl_2$	$(NH_4)_2S$	ZnS	$(NH_4)_2SO_4$; $NaCl$; $Ca(NO_3)_2$
13	$MnCl_2$	$(NH_4)_2S$	MnS	$BaBr_2$; K_2SO_4 ; $NaCl$
14	$FeCl_3$	$NaOH$	$Fe(OH)_3$	Na_2SO_4 ; KNO_3 ; $MgCl_2$
15	K_2SO_4	$Ba(CH_3COO)_2$	$BaSO_4$	NH_4Cl ; $AlCl_3$; $Zn(AC)_2$
16	$CoCl_2$	$(NH_4)_2S$	CoS	$NaCl$; K_2SO_4 ; $CaCl_2$
17	$NiCl_2$	$(NH_4)_2S$	NiS	NH_4Cl ; Na_2SO_4 ; $SrCl_2$
18	$SnCl_2$	$(NH_4)_2S$	SnS	Na_2SO_4 ; $Ca(AC)_2$; KCl
19	$CdCl_2$	H_2S	CdS	$(NH_4)_2SO_4$; $CaBr_2$; $NaCl$
20	$AgNO_3$	HCl	$AgCl$	$Al(NO_3)_3$; NH_4NO_3 ; K_2SO_4
21	$AgNO_3$	KI	AgI	NaF ; $Ca(NO_3)_2$; K_2SO_4
22	$FeCl_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	K_2SO_4 ; NH_4NO_3 ; $AlCl_3$
23	$Hg_2(NO_3)_2$	H_2SO_4	Hg_2SO_4	KNO_3 ; NH_4NO_3 ; $Zn(AC)_2$
24	K_2CrO_4	$AgNO_3$	Ag_2CrO_4	$Zn(NO_3)_2$; NH_4NO_3 ; $NaAc$
25	$Hg_2(NO_3)_2$	KI	Hg_2I_2	KNO_3 ; $Zn(NO_3)_2$; $NaAc$
26	$Pb(NO_3)_2$	HCl	$PbCl_2$	$NaNO_3$; $ZnCl_2$; KAc
27	$Pb(NO_3)_2$	KI	PbI_2	$Ca(OH)_2$; NH_4NO_3 ; $AlBr_3$
28	Na_2SiO_3	HOI	H_2SiO_3	Na_2SO_4 ; $Al(NO_3)_3$; NH_4Cl

*Ac — обозначение иона CH_3COO^- (ацетат-ион).

Вариант	A	B	C	Коагулятор
29	Pb(NO ₃) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Zn(NO ₃) ₂ ; NaAc; (NH ₄) ₂ SO ₄
30	AgNO ₃	(NH ₄) ₂ S	Ag ₂ S	Ba(NO ₃) ₂ ; CaAc; KNO ₃
31	Pb(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ S	PbS	Ca(NO ₃) ₂ ; NaAc; Al(NO ₃) ₃
32	Na ₃ AsO ₄	AgNO ₃	Ag ₃ AsO ₄	Na ₂ SO ₄ ; NH ₄ NO ₃ ; HNO ₃
33	AgNO ₃	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ag ₂ C ₂ O ₄	NH ₄ NO ₃ ; KAc; HAc
34	NaF	BaCl ₂	BaF ₂	FeCl ₃ ; Cu(NO ₃) ₂ ; KBr
35	Bi(NO ₃) ₃	NaOH	Bi(OH) ₃	NaNO ₃ ; NH ₄ NO ₃ ; NaAc
36	NaF	SrCl ₂	SrF ₂	ZnCl ₂ ; NH ₄ NO ₃ ; NaAc
37	Bi(NO ₃) ₃	H ₂ S	Bi ₂ S ₃	NH ₄ Ac; NaNO ₃ ; HCl
38	Hg(NO ₃) ₂	H ₂ S	HgS	Ba(NO ₃) ₂ ; Ca(NO ₃) ₂ ; NH ₄ Ac
39	CuSO ₄	H ₂ S	CuS	HCl; CaCl ₂ ; Na ₂ SO ₄
40	Na ₂ S	NiSO ₄	NiS	NH ₄ Cl; Na ₂ SO ₄ ; SrCl ₂
41	Hg(NO ₃) ₂	KI	HgI ₂	KNO ₃ ; Zn(Ac) ₂ ; NH ₄ NO ₃
42	TiCl ₄	NaOH	TiO(OH) ₂	NH ₄ OH; K ₂ C ₂ O ₄ ; AlCl ₃
43	Zn(NO ₃) ₂	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	NaCl; K ₂ SO ₄ ; NH ₄ NO ₃
44	FeSO ₄	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	KNO ₃ ; NH ₄ NO ₃ ; NaCl
45	(NH ₄) ₂ S	Pb(CH ₃ COO) ₂	PbS	NaNO ₃ ; Ca(Ac) ₂ ; Al(NO ₃) ₃
46	K ₄ [Fe(CN) ₆]	AgNO ₃	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	NH ₄ NO ₃ ; NaAc; H ₂ SO ₄
47	K ₃ [Fe(CN) ₆]	AgNO ₃	Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	KNO ₃ ; (NH ₄) ₂ SO ₄ ; NaAc
48	Na ₃ AsO ₃	H ₂ S	As ₂ S ₃	NH ₄ Cl; Na ₂ SO ₄ ; CaCl ₂
49	Na ₂ SiO ₃	AgNO ₃	Ag ₂ SiO ₃	HAc; NH ₄ Cl; KNO ₃
50	SnCl ₂	Na ₃ AsO ₃	As ₄	Na ₂ C ₂ O ₄ ; (NH ₄) ₂ SO ₄ ; KNO ₃
51	AgNO ₃	KBr	AgBr	K ₂ SO ₄ ; NaNO ₃ ; Ca(NO ₃) ₂
52	KMnO ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	MnO ₂	NaNO ₃ ; (NH ₄) ₂ SO ₄ ; CuCl ₂

9. При растворении некоторых веществ в воде происходит гидролиз, который при разбавлении раствора углубляется и приводит к образованию золя (иногда для этого требуется еще и нагревание). Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц золя, если процесс гидролиза идет по схеме:

- $\text{FeCl}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{FeO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- \xrightarrow{+2\text{H}_2\text{O}} \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HCl};$
- $\text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BeOCl}_2\downarrow + 2\text{HCl};$
- $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CH}_3\text{COOH};$
- $\text{Na}_2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaOH};$
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH};$
- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH};$
- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{BiONO}_3\downarrow + 2\text{HNO}_3;$
- $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SbOCl}_2\downarrow + 2\text{HCl};$
- $\text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HSbO}_2\downarrow + \text{NaOH};$
- $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SbO}_2\text{Cl}_2\downarrow + 4\text{HCl};$
- $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3\downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOH};$
- $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3\downarrow + 2\text{NaOH};$
- $\text{TiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{HCl};$
- $\text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaOH}.$

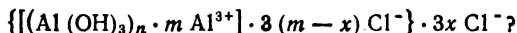
10. Для осветления воды в нее вводят Al₂(SO₄)₃ или FeSO₄, после чего происходит интенсивное выпадение осадка. Объясните это явление, исходя из того, что частички взвеси в природной

воде имеют отрицательные электрические заряды, а вводимые соли при растворении подвергаются гидролизу.

11. При нагревании воды (особенно озерной или речной) до 90—95°C происходит интенсивное образование бурых хлопьев. Объясните это явление. Почему такое явление не наблюдается при нагревании дистиллированной воды?

12. Промывные воды гальванического производства, содержащие до 200 мг/л Cr^{6+} , после предварительного восстановления Cr^{6+} в Cr^{3+} обрабатывают 0,1 н. раствором NaOH . Запишите формулу мицелл образующегося при этом коллоидного раствора, считая, что Cr^{3+} содержится в виде сульфата. Рассчитайте расход раствора NaOH на 1 м³ промывных вод. Вычислите давление, необходимое для отделения коллоидных частиц этого раствора ультрафильтрацией, если их диаметр равен в среднем 100 нм, а плотность 2600 кг/м³. Коэффициент избытка давления принять равным 10.

13. Каким из приведенных электролитов: NH_4Cl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ экономичнее коагулировать золь гидроксида алюминия:



Рассчитайте порог коагуляции по NH_4Cl , если на коагуляцию частиц из 30 м³ этого золя расходуется 0,33 м³ 20 %-го раствора NH_4Cl (плотность 1060 кг/м³)

Ответ: 43,6 моль/м³.

14. На 100 м³ сточных вод для коагуляции As_2S_3 расходуется 1 м³ 25 %-го раствора NaCl (плотность 1190 кг/м³). Рассчитайте порог коагуляции этого золя по NaCl . Каким объемом 30 %-го раствора CaCl_2 (плотность 1280 кг/м³) можно вызвать коагуляцию в 100 м³ указанного золя?

Ответы: 50,4 моль/м³; $2,27 \cdot 10^{-2}$ м³.

15. Перед подачей речной воды в цеха завода ее осветляют: вводят в нее электролит-коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 и NaCl (каждого в отдельности), если расход воды на предприятии составляет 100 000 м³/сут, а порог коагуляции равен:

а) по NaCl 52 моль/м³; б) по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,23 моль/м³; в) по FeSO_4 0,68 моль/м³.

Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде.

Ответы: $12,7 \cdot 10^3$; 328; 431 кг/ч; «+».

16. Карбонаты Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в момент образования имеют рыхлую структуру. При стоянии, особенно при нагревании осадки заметно уплотняются, становятся крупнокристаллическими — вызревают. Чем объясняется это явление?

17. Замечено, что сливочное масло взбивается легче из постоявшей сметаны, чем из свежей. Дайте объяснение этому явлению, учитывая также и некоторое прокисание сметаны при стоянии.

18. Сливки и молоко при стоянии отстаиваются. Почему не отстаивается синтетический латекс?

19. Отработанные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 100 м³ сточных вод, предполагая, что знак

электрических зарядов коллоидных частиц: а) положительный; б) отрицательный. Порог коагуляции (в моль/м³) для одновалентных ионов равен 142; для двухвалентных — 2,43; для трехвалентных — 0,068.

Ответы: 27,7; 1,16 кг.

20. В пробе сточных вод объемом $5,0 \cdot 10^{-2}$ м³ после добавления к ней $2,3 \cdot 10^{-3}$ м³ 26-% го раствора NaCl (плотность 1200 кг/м³) появляются хлопья. Определите порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к NaCl? Рассчитайте расход 26 %-го раствора Al₂(SO₄)₃ (плотность 1300 кг/м³) на подготовку этих сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак их электрических зарядов: а) положительный; б) отрицательный.

Ответы: 235 моль/м³; $1,2 \cdot 10^{-3}$ м³/м³; $1,6 \cdot 10^{-4}$ м³/м³.

21. Установлено, что знак электрических зарядов глобул натурального латекса отрицательный. Каким электролитом выгоднее всего отделять каучук от серума: NaCH₃COO; Na₂SO₃; Zn(CH₃COO)₂; ZnSO₃; Al(CH₃COO)₃; Al₂(SO₃)₃? Вблизи какого электрода будет концентрироваться каучук, если латекс поместить в сильное электрическое поле?

VI. 2. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

[1, стр. 295—304]

Важнейшими свойствами полимеров, определяющими их технологические качества, являются *лиофобность* («боязнь» растворителя) и *лиофильность* («любовь» к растворителю). Полимеры не растворяются в веществах, к которым они лиофобны: гидрофобные полимеры нерастворимы в воде и других полярных растворителях, а олеофобные — нерастворимы в углеводородах нефти. Растворение полимеров возможно лишь в тех растворителях, к которым они лиофильны: гидрофильные полимеры могут быть растворены в воде и других полярных растворителях, а олеофильные — растворимы в нефтепродуктах.

Растворение полимеров проходит через предварительное набухание, которое заканчивается образованием жидкотекучих растворов. Если молекулы полимера имеют пространственно-развитое строение или «сшиты» между собой, то процесс растворения полимера «затормаживается» на стадии набухания — происходит *ограниченное набухание*. Таковы, например, желатин в холодной воде, различные сорта резины и некоторые пластмассы в углеводородах. Ограниченное набухание полимера характеризуется *степенью набухания α*, определяемой как отношение приращения

объема $(V - V_0)$ испытуемого образца полимера к его первоначальному объему V_0 :

$$\alpha = (V - V_0)/V_0 \quad (94)$$

где V — объем набухшего образца полимера.

На практике степень набухания часто определяют и как отношение приращения массы $(m - m_0)$ испытуемого образца полимера к его первоначальной массе m_0 :

$$\alpha = (m - m_0)/m_0, \quad (94a)$$

где m — масса набухшего образца полимера.

Растворы полимеров во многом подобны дисперсным системам, хотя и являются молекулярными растворами. Например, они склонны к структурированию. Это сообщает им так называемую *структурную вязкость*, характерной особенностью которой является ее зависимость не только от концентрации раствора, но и от интенсивности движения жидкости. В связи с этим растворы полимеров характеризуются:

относительной вязкостью — $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$;
удельной вязкостью — $\eta_{\text{уд}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$;
приведенной вязкостью — $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c$;
характеристической вязкостью — $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{пр}}$.

где η и η_0 — вязкости испытуемого раствора полимера и чистого растворителя, определенные при одинаковых условиях; c — концентрация раствора, выраженная в моль/м³, в расчете на мономерное звено («основной моль») испытуемого полимера.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов полимеров не зависит от их концентрации и определяется природой полимера и растворителя. Поэтому ее используют при вискозиметрическом определении молярной массы M полимера:

$$[\eta] = kM^\alpha \text{ — уравнение Штаудингера,} \quad (95)$$

где k и α — коэффициенты, остающиеся постоянными для растворов соединений одного и того же полимергомологического ряда в данном растворителе.

Для точного определения средней молярной массы M полимеров пользуются осмометрическим методом, в основу которого положено уточненное уравнение зави-

симости осмотического давления π (Па) от массовой концентрации ρ (кг/м³) полимера в растворе:

$$\pi/\rho = RT/M + B\rho, \quad (96)$$

где B — коэффициент, учитывающий силы межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемом растворе полимера.

Пример 1. Образец вулканизата массой 1,7564 кг, изготовленный на основе синтетического каучука СКН-26, поместили в бензол. Через 24 ч выдержки при 25°C масса этого образца стала равной $5,3921 \cdot 10^{-2}$ кг. Рассчитайте степень набухания этого вулканизата в бензоле при указанных условиях.

Решение. Искомую величину рассчитываем по формуле (94а):

$$\alpha = (5,3921 \cdot 10^{-2} - 1,7564 \cdot 10^{-2}) / (1,7564 \cdot 10^{-2}) = 2,07 = 207 \text{ \%}.$$

Пример 2. Характеристическая вязкость раствора образца синтетического каучука СКН-3 в толуоле при 20°C равна $4,62 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Рассчитайте среднюю молярную массу этого каучука в условиях испытания. Постоянные k и α уравнения Штаудингера принять равными $5,14 \cdot 10^{-5}$ моль/м³ и 0,67.

Решение. Искомую величину рассчитываем по формуле (95), преобразуя которую, имеем:

$$M = \sqrt[\alpha]{[\eta]/k} = \sqrt[0,67]{4,62 \cdot 10^{-3} / (5,14 \cdot 10^{-5})} = 824,0 \text{ кг/моль}.$$

Пример 3. По нижеприведенной зависимости осмотического давления, измеренного при 25°C, от концентрации полистирола в бензоле рассчитайте среднюю молярную массу полимера при условиях опыта:

ρ , кг/м ³	1,660	4,170	6,570	9,180	11,38	13,36
π , Па	45,3	120,9	197,8	287,3	374,0	465,0

Решение. Рассчитаем значения π_i/ρ_i , соответствующие указанным в задаче концентрациям растворов испытуемого полимера:

ρ , кг/м ³	1,660	4,170	6,570	9,180	11,38	13,36
π_i/ρ_i , (Па · м ³)/кг	27,9	29,0	30,1	31,3	32,9	34,8

По полученным данным строим график зависимости $\pi_i/\rho_i = f(\rho_i)$ (рис. 21). Соединив точки на графике усредняющей прямой и продолжив ее до пересечения с осью ординат, находим значение RT/M [см.

уравнение (96)]. В данном случае оно равно 27,1 (Па·м³)/кг. Отсюда имеем:

$$M = RT/(\pi/\rho)_0 = 8,314 \cdot 298/27,1 = 91,4 \text{ кг/моль},$$

где $(\pi/\rho)_0$ — длина отрезка оси ординат, соответствующая точке пересечения построенного графика с этой осью.

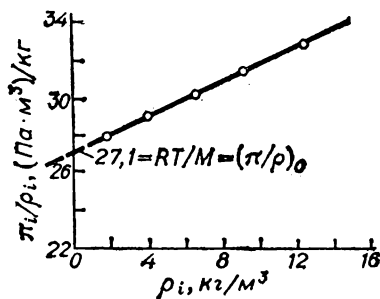


Рис. 21

Эту задачу можно решить и с помощью ПМК.

Программа. Осмометрия молярной массы полимера:

П1	П7	0	П2	П3	П4	П5	ИП7	ИП1	—
1	+	С/П	П6	ИП2	+	П2	ИП6	Fx²	ИП3
+	П3	С/П	П8	ИП5	+	П5	ИП8	ИП6	÷
ИП4	+	П4	FL1	07	ИП3	×	ИП2	ИП5	×
—	ИП3	ИП7	×	ИП2	Fx²	—	÷	ИП0	ИПА
×	ХУ	÷	ПВ	С/П					

Инструкция.

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	8,314	Набр. "8,314" наж. [П] и [О]	"8,314"	"8,314"
2	T	Набр. "T", наж. [П] и [.]	"T"	"T"
3	N	Набр. "N", наж. [В/О] и [С/П]	"N"	"1"
4	ρ ₁	Набр. "ρ ₁ ", наж. [С/П]	"ρ ₁ "	"B"
5	π ₁	Набр. "π ₁ ", наж. [С/П]	"π ₁ "	"2"

Вернуться к пп. 4 и 5 и вводить в машину значения ρ_i и π_i в соответствии с выходящими на дисплей сигналами $i = 2, i = 3$ и т. д. *Вывод результатов* (после ввода значения π_N); $M = PX = PV$. В рассмотренном примере имеем:

№ действия	Вводимая величина (число)	Последовательность нажатия клавиш	Число на дисплее	
			в начале	в конце
1	8,314	Набр. "8,314", наж. Π и О	"8,314"	"8,314"
2	298	Набр. "298", наж. Π и .	"298"	"298"
8	"6"	Набр. "6" наж. В/О и С/Π	"6"	"1"
4 ₁	1,660	Набр. "1,66", наж. С/Π	"1,66"	"2,7556"
5 ₁	46,3	Набр. "46,3", наж. С/Π	"46,3"	"2"
.
4 ₈	13,36	Набр. "13,36", наж. С/Π	"13,36"	"455,5758"
5 ₈	465,0	Набр. "465", наж. С/Π	"465"	93,129025"

Произведя округление, имеем: $M = 93,13$ кг/моль.

Задачи и упражнения

1. Испытания каучука СКС-30АРК на набухание в нефтепродуктах при 100 °С дали следующие результаты:

Растворитель	Масса $m \cdot 10^3$ кг образца через τ мин выдержки в растворителе						
	τ	0	50	100	200	400	600
Мазут	m	4,246	7,642	10,447	14,012	17,710	19,929
Веретенное масло	m	3,684	8,657	11,605	15,473	19,523	20,004
Вазелиновое масло	m	3,265	15,346	19,264	22,365	Гель	—

Выясните, в каком из растворителей набухание ограниченное, а в каком — приводит к образованию раствора?

2. Образец резины массой m_0 поместили в растворитель Р. Через 24 ч выдержки при 20 °С масса этого образца стала равной m . Рассчитайте степень набухания испытываемой резины в указанном растворителе Р:

Вариант	Р	m_0	m	Ответ
1	Масло «К»	3,478	3,652	0,050
2	Бензин	2,846	3,700	0,300
3	Керосин	2,647	3,044	0,150
4	Газойль	2,186	2,405	0,100
5	Масло «К»	3,682	3,792	0,030
6	Бензин	2,925	3,656	0,250
7	Масло «К»	4,212	4,263	0,015
8	Бензин	2,437	2,681	0,100

3. Одинаковые образцы натурального каучука объемами, равными $1,094 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$, поместили в различные растворители. Через 48 ч выдержки при 20 °С объемы этих образцов стали равными:

в сероуглероде	$9,204 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
толуоле	$8,494 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
ксилоле	$7,444 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
бензоле	$6,954 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
диэтиловом эфире	$4,524 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
этилацетате	$1,424 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
ацетоне	$1,244 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
уксусной кислоте	$1,214 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
этиловом спирте	$1,119 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$
воде	$1,099 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$

Рассчитайте значения степени набухания каучука в указанных растворителях. К какому из них каучук лиофилен, а к какому — лиофобен?

4. Образец вулканизированного каучука объемом $11,2 \text{ см}^3$ ($1,12 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$) за 5 ч выдержки в тетрахлорметане увеличился до $51,3 \text{ см}^3$ ($5,13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$). Рассчитайте степень набухания этого материала. К какому типу относится это набухание, если при дальнейшем стоянии образца его объем не изменяется?

Ответ: 3,58.

5. В мерный цилиндр вместимостью 100 см^3 налили $50,0 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и поместили навеску желатина. Уровень воды в цилиндре при этом повысился до $56,8 \text{ см}^3$. Через 5 ч выдержки воду из этого цилиндра слили в другой мерный цилиндр: объем воды оказался равным $41,6 \text{ см}^3$. Какова степень набухания желатина в условиях опыта?

Ответ: 0,24.

6. Характеристическая вязкость раствора образца полимера А в растворителе В при $T^\circ\text{С}$ равна $[\eta] \text{ м}^3/\text{моль}$. Рассчитайте среднюю молярную массу полимера в данном растворителе. Постоянные уравнения Штаудингера принять равными k (моль/ м^3) и α .

Ва- риант	A	B	T	$[\eta]$	$k \cdot 10^5$	α	Ответ
1	Ацетил- целлюлоза	Ацетон	25	$1,40 \cdot 10^{-3}$	4,30	0,82	70,0
2	Натуральный каучук	Толуол	20	$4,41 \cdot 10^{-3}$	5,14	0,67	769
3	Найлон	Муравьиная кислота	25	$1,12 \cdot 10^{-3}$	15,90	0,72	15,0
4	Нитроцеллю- лоза	Ацетон	—	$6,86 \cdot 10^{-3}$	4,46	0,90	269
5	Перхлорвини- ловая смола	Циклогексан	—	$1,16 \cdot 10^{-3}$	6,45	0,67	74,6
6	Полибутадиен	Толуол	25	$7,40 \cdot 10^{-4}$	2,16	0,64	250
7	Поливинил- ацетат	Ацетон	50	$1,75 \cdot 10^{-3}$	2,87	0,67	462
8	Поливинил- ацетат	Бутанон	25	$1,62 \cdot 10^{-1}$	304	0,62	609
9	Поливинил- ацетат	Хлороформ	—	$5,61 \cdot 10^{-3}$	8,77	0,71	350
10	Поливинил- ацетат	Бензол	—	$2,93 \cdot 10^{-3}$	7,18	0,70	200
11	Поливинил- метакрилат	Хлороформ	50	$2,37 \cdot 10^{-3}$	1,41	0,82	518
12	Поливинило- вый спирт	Вода	50	$1,11 \cdot 10^{-3}$	6,04	0,67	77,0
13	Полиизо- бутилен	Диизобути- лен	20	$1,91 \cdot 10^{-3}$	2,99	0,64	662
14	Полиметил- метакрилат	Бензол	—	$1,17 \cdot 10^{-2}$	6,79	0,77	802
15	Полистирол	Толуол	20	$2,44 \cdot 10^{-3}$	1,61	0,70	1303
16	Полистирол	Тетрахлор- метан	20	$1,66 \cdot 10^{-1}$	18,0	1,00	925
17	Полистирол	Бензол	25	$2,12 \cdot 10^{-3}$	2,68	0,62	1152
18	Полифор- мальдегид	Хлороформ	20	$3,84 \cdot 10^{-3}$	24,0	1,00	16,0
19	Целлюлоза	Медно- аммиачный раствор	25	$6,90 \cdot 10^{-3}$	2,29	0,81	1150
20	Этилцеллю- лоза	Анилин	—	$2,38 \cdot 10^{-3}$	9,97	0,72	82,0

7. По нижеприведенной зависимости осмотического давления π , измеренного при 20 °С, от массовой концентрации ρ бутадиенового каучука в бензоле рассчитайте молярную массу каучука:

π , Па	8,4	31,9	81,6	169,4	267,3	401,0
ρ , кг/м ³	1,206	2,898	5,108	7,684	9,912	12,28

8. По нижеприведенной зависимости осмотического давления π , измеренного при 40 °С, от массовой концентрации ρ этилцеллюлозы в анилине рассчитайте молярную массу полимера в условиях опыта:

ρ , кг/м ³	1,102	2,788	4,907	6,893	10,06	13,384
π , Па	49,4	140,6	250,9	365,4	536,0	739,6

Ответ: 53,33 кг/моль.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

I. 1. Физические характеристики некоторых веществ

Вещество	$P_{кр}$, МПа	$T_{кр}$, К	Константы уравнения Ван-дер-Ваальса	
			$a \cdot 10^1$, (Дж·м ³)/моль	$b \cdot 10^5$, м ³ /моль
Азот	3,39	126,2	1,36	3,85
Аммиак	11,33	405,4	4,23	3,73
Ацетилен	6,14	308,3	4,37	5,12
Вода	22,06	647,1	5,55	3,26
Водород	1,32	33,2	2,48	2,19
Диоксид серы	7,88	430,6	6,76	5,65
Диоксид углерода	7,38	304,2	3,65	4,27
Кислород	5,04	154,6	1,38	3,18
Метан	4,66	191,6	2,28	4,28
Оксид углерода	3,50	132,9	1,48	8,94
Пропилен	9,18	365,0	4,23	4,13
Сероводород	8,94	373,2	5,45	5,20
Хлор	7,71	417,2	6,59	5,62
Хлороводород	5,15	324,7	3,70	4,08
Этан	4,87	305,3	5,58	6,52
Этилен	5,04	282,4	4,55	5,72

I. 2. Зависимость температуры кипения веществ от давления

Вещество	Температура кипения (°C) при давлении (мм рт. ст.)					
	1	10	40	100	400	760
Анизол, C ₇ H ₈ O	5,4	42,2	70,7	93,0	133,8	155,5
Анилин, C ₆ H ₇ N	34,8	69,4	96,7	119,9	161,9	184,4
Ацетофенон, C ₈ H ₈ O	39,0	78,8	111,4	133,2	177,6	202,0
Бензофенон, C ₁₃ H ₁₀ O	112,7	159,9	196,4	224,4	276,8	304
Бромбензол, C ₆ H ₅ Br	2,9	40,0	68,4	90,8	132,3	156,2
Диизоамиловый эфир, C ₁₀ H ₂₂ O	18,6	57,0	86,3	109,6	150,3	173,4
Дифениловый эфир, C ₁₂ H ₁₀ O	66,1	114,0	150,0	178,8	230,7	258,5
<i>n</i> -Дибромбензол, C ₆ H ₄ Br ₂	61,0	87,7	120,8	146,5	192,5	218,6
Иодбензол, C ₆ H ₅ I	24,1	64,0	94,4	118,3	163,9	188,6
Нафталин, C ₁₀ H ₈	52,6	85,8	119,3	145,5	193,2	217,0
α -Нафтиламин, C ₁₀ H ₉ N	104,3	153,8	191,5	220,0	272,2	300,8
Нитробензол, C ₆ H ₅ NO ₂	44,4	84,9	115,4	139,9	185,8	210,9
<i>o</i> -Нитротолуол, C ₇ H ₇ NO ₂	50,0	93,8	126,3	151,5	197,7	222,3
<i>m</i> -Нитротолуол, C ₇ H ₇ NO ₂	50,2	96,0	130,7	156,9	206,8	231,9
<i>o</i> -Нитрофенол, C ₆ H ₅ NO ₃	49,3	90,4	122,1	146,4	191,0	214,5
Фенетол, C ₈ H ₁₀ O	18,1	56,4	86,6	108,4	149,8	172,0
Фенол, C ₆ H ₆ O	40,1	73,8	100,1	121,4	160,0	181,9
Этилакрилат, C ₅ H ₈ O ₂	-29,5	2,0	26,0	44,5	80,0	99,5

1.3. Зависимость температуры кипения веществ от давления

Вещество	Температура кипения (°C) при давлении (мм рт. ст.)								
	40	60	100	200	400	760	2 атм	5 атм	10 атм
Ацетон, C ₃ H ₆ O	-9,4	-2,0	7,7	22,7	39,5	56,2	78,6	113,0	144,5
Ацетонитрил, C ₂ H ₃ N	7,7	15,9	27,0	43,7	62,5	81,6			
Алиловый спирт, C ₃ H ₈ O	33,4	39,5	50,0	68,0	80,2	96,6			
Бензол, C ₆ H ₆	7,6	15,4	26,1	42,2	60,6	80,1	104,4	143,3	178,8
Диэтиламин, C ₄ H ₁₁ NO ₂	187,1	193,5	204,9	226,1	246,1	264,4			
Дизапропилбензол, C ₁₂ H ₁₈	114,7	123,7	139,3	166,2	184,8	210,4			
1,2-Дихлорэтан, C ₂ H ₄ Cl ₂	10,0	18,1	29,4	45,7	64,0	83,5	108,1	147,8	183,5
Изопропилбензол, C ₉ H ₁₂	66,1	74,2	88,1	111,4	129,2	152,4	187	232	275
Метанол, CH ₄ O	5,0	12,1	21,2	34,8	49,9	64,5	83,7	111,7	137,3
1-Пропанол, C ₃ H ₈ O	36,4	43,5	52,8	66,8	82,0	97,2	117,0	140,0	177,0
2-Пропанол, C ₃ H ₈ O	23,8	29,6	39,5	55,9	67,8	82,5	101,3	130,2	155,3
Тетрахлорметан, CCl ₄	4,3	12,3	23,0	38,3	57,8	76,8	102,0	141,7	178
Уксусная кислота, C ₂ H ₄ O ₂	43,0	51,7	63,0	80,0	99,0	118,1	143,5	180,3	214,0
Уксусный альдегид, C ₂ H ₄ O	-37,8	-32,2	-22,6	-6,1	4,9	20,2			
Фенол, C ₆ H ₆ O	100,1	108,4	121,4	139,0	160,0	181,9	208,0	248,2	283,8
Хлорбензол, C ₆ H ₅ Cl	49,7	58,3	70,7	89,4	110,0	132,2	160,2	205,0	245,3
Хлоранил, C ₆ H ₅ Cl	-74,0	-67,3	-55,8	-37,1	-28,0	-13,4			
Хлороформ, CHCl ₃	-7,1	0,5	10,4	25,9	42,7	61,3	84,8	120,0	152,3
Этанол, C ₂ H ₆ O	19,0	26,0	34,9	48,4	63,5	78,4	97,5	126,0	151,8
Этаноламин, C ₂ H ₇ NO	94,1	102,0	115,6	138,2	151,0	170,4			
Этилбензол, C ₈ H ₁₀	52,8	61,8	74,1	92,7	113,8	136,2	164,0	208,5	246,3

1.4. Поверхностное натяжение на границе с воздухом

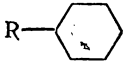
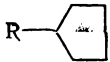
Вещество	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м при различных температурах							
	-20 °C	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C
Азотная кислота, HNO_3 , 50 %	—	68,2	65,4	62,2	58,8	55,2	51,5	47,5
Аммиак, NH_3 (ж.)	38	27	21,2	16,8	12,8	—	—	—
Аммиак, NH_3 , 25 %	—	65,7	62,9	59,7	56,3	52,7	49	45
Глицерин, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 50 %	—	72,4	69,6	66,4	63	59,4	55,7	51,7
Дихлорэтан, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	37,8	35	32,2	29,5	26,7	24	21,3	18,6
Кальция хлорид, CaCl_2 , 25 %	89,4	86,6	83,8	80,6	77,2	73,6	69,9	65,9
Муравьиная кислота, HCOOH	—	39,8	37,6	35,5	33,3	31,2	29	26,8
2-Пропанол, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	24,7	23,2	21,7	20,1	18,5	17	15,5	14
Сероуглерод, CS_2	38,3	35,3	32,3	29,4	26,5	23,6	20,7	17,8
Серу (IV) оксид, SO_2 , жидкий	31	26,8	22,7	18,8	14,4	—	—	—
Тетрахлорметан, CCl_4	31	29,5	26,9	24,5	22	19,6	17,3	15,1
Фенол, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (распл.)	—	43,1	40,9	38,8	36,6	34,4	32,2	30
Хлороформ, CHCl_3	32,8	30	27,2	24,4	21,7	19	16,3	13,6
Этилацетат, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	29,5	26,9	24,3	21,7	19,2	16,8	14,4	12,1

1.5. Термодинамические свойства веществ

Формула	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{обр}} 298^\circ$ кДж/моль	S°_{298} Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{\text{обр}} 298^\circ$ кДж/моль	$C^\circ_p 298^\circ$ Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
						a	b · 10 ³	c · 10 ⁶
$C_2F_4(r)$	Тетрафторэтилен	-658,56	299,95	-623,71	80,50	42,51	150,84	-73,31
$C_2Cl_4(r)$	Тетрахлорэтилен	-141,23	340,83	20,50	94,93	62,73	130,24	-68,66
$C_2Cl_6(r)$	Гексахлорэтан	-141,42	396,52	-56,82	136,36	91,30	185,21	-101,81
$C_2HOC1_3(ж)$	Хлораль	-236,98	—	—	—	—	—	—
$C_2HO_2Cl_3(кр)$	Трихлоруксусная кислота	-509,19	—	—	—	—	—	—
$C_2H_2O(r)$	Кетен	-61,09	241,79	-60,29	51,76	26,79	96,06	-38,48
$C_2H_3Cl(r)$	Винилхлорид	35,15	263,93	51,51	53,72	15,49	147,68	-61,80
$C_2H_3O_2Cl(кр)$	Хлоруксусная кислота	-512,96	—	—	—	—	—	—
$C_2H_3N(r)$	Ацетонитрил	87,86	243,47	105,60	52,22	21,10	115,90	-38,75
$C_2H_3N(ж)$	Ацетонитрил	53,14	149,62	98,87	—	—	—	—
$C_2H_4Cl_2(r)$	1,1-Дихлорэтан	-129,91	304,97	-73,09	76,23	25,06	197,95	-83,75
$C_2H_4Cl_2(ж)$	1,1-Дихлорэтан	-160,75	211,75	-76,15	—	—	—	—
$C_2H_4Cl_2(r)$	1,2-Дихлорэтан	-129,70	308,19	-73,85	78,66	32,98	176,30	-72,71
$C_2H_4Cl_2(ж)$	1,2-Дихлорэтан	-165,02	208,53	-79,45	—	—	—	—
$C_2H_4O(ж)$	Этиленоксид	-77,40	153,80	-11,42	—	—	—	—
$C_2H_4O(ж)$	Ацетальдегид	-192,05	—	—	—	—	—	—
$C_2H_4O_3(кр)$	Гликолевая кислота	-661,49	—	—	—	—	—	—
$C_2H_5NO(ж)$	Ацетамид	-317,57	—	—	—	—	—	—
$C_2H_7N(r)$	Этиламин	-46,02	284,85	37,28	72,63	11,30	231,76	-85,03
$C_2H_7N(ж)$	Этиламин	-74,10	—	—	—	—	—	—
$C_2H_7NO(ж)$	Моноэтаноламин	-274,47	—	—	—	—	—	—
$C_2H_6N_2(ж)$	Этилендиамин	-26,61	—	—	—	—	—	—
$C_2H_6N(ж)$	Акрилонитрил	-150,21	—	—	—	—	—	—
$C_3H_4O(r)$	Акролеин	-104,98	—	—	—	—	—	—
$C_3H_4O(ж)$	Акролеин	-122,05	—	—	—	—	—	—
$C_3H_4O_4(r)$	Акриловая кислота	-336,23	311,01	-286,06	77,78	15,69	239,73	-100,97

Формула	Вещество	$\Delta F^{\circ}_{\text{обр}} 298$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{\text{обр}} 298$, кДж/моль	$C^{\circ}_{p, 298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
						a	b·10 ³	c·10 ⁶
$C_6H_5Br(g)$	Бромбензол	105,02	324,39	138,53	97,70	-4,361	396,81	-174,58
$C_6H_5Br(l)$	Бромбензол	60,67	217,57	126,02	—	—	—	—
$C_6H_5NO_2(g)$	Нитробензол	64,81	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5O(g)$	Фенол	-95,36	315,60	-32,89	103,55	-5,28	424,63	-188,86
$C_6H_5O(kp)$	Фенол	-165,02	144,01	-50,42	—	—	—	—
$C_6H_9O(g)$	Циклогексанон	-230,12	322,17	-90,75	109,66	-40,84	570,85	224,63
$C_6H_9O(l)$	Циклогексанон	-272,38	—	—	—	—	—	—
$C_6H_{10}O_4(kp)$	Алининовая кислота	-989,52	—	—	—	—	—	—
$C_6H_{10}O_4(kp)$	β -Метилглутаровая кислота	-982,82	—	—	—	—	—	—
$C_6H_7(g)$	1-Гексен	-41,67	384,64	87,45	132,34	10,36	461,89	-173,74
$C_6H_{12}O(g)$	Циклогексанол	-294,55	327,69	-117,91	127,24	-34,63	614,88	-241,51
$C_6H_{12}O(l)$	Циклогексанол	-348,19	199,58	-133,34	—	—	—	—
$C_7H_8O(g)$	Бензальдегид	-77,40	—	—	—	—	—	—
$C_7H_8O(l)$	Бензальдегид	-89,12	—	—	—	—	—	—
$C_7H_8O_2(g)$	Бензойная кислота	-290,20	368,99	-210,41	103,47	-24,70	492,28	-207,98
$C_8H_8O_3(kp)$	Фталевый ангидрид	-460,66	179,49	—	—	—	—	—
$C_8H_8O(g)$	Апетофенон	-86,86	372,88	1,84	—	—	—	—
$C_8H_8O(l)$	Апетофенон	-142,51	249,45	-16,99	—	—	—	—
$C_9H_{10}(g)$	α -Метилстирол	112,97	383,67	208,53	145,18	-8,722	505,46	-214,17
$C_9H_{12}(g)$	Изопропилбензол	3,93	388,61	136,98	151,71	-17,723	651,84	-270,60
$C_{10}H_{16}(g)$	Изопропилбензол	-41,21	279,78	124,26	—	—	—	—
$C_{10}H_{16}(l)$	Дифенил	119,24	250,20	259,70	—	—	—	—
$C_{12}H_{10}(kp)$	Дифенил	100,50	205,85	254,18	—	—	—	—

1.6. Термическая характеристика некоторых типов внутримолекулярной связи (к формуле Коновалова)

Группа атомов или тип связи	Структурная формула	X , кДж/моль
Одинарная связь	$C-C$	0,0
Двойная связь	$C=C$	87,9
Тройная связь	$C\equiv C$	213,4
Фенильная группа	$R-C_6H_5$	100,4
Спиртовая группа	$R-CH_2OH$	50,2
Простой эфир	R_1-O-R_2	87,9
Альдегидная группа	$R-CHO$	75,3
Кетогруппа	R_1-CO-R_2	50,2
Карбоксильная группа:		
в одноосновной кислоте	$R-COOH$	0,0
в двухосновной кислоте	$HOOC-R-COOH$	12,6
Алкилциклогексан		0,0
Алкилциклопентан		25,1

1.7. Термодинамические свойства воды и водяного пара

t °C	$P \cdot 10^{-5}$, Па	v'' , м ³ /кг	h' , кДж/кг	h'' , кДж/кг	$q_{исп}$, кДж/кг
1	0,006566	192,6	4,22	2502	2498
5	0,008719	147,2	21,05	2508	2491
10	0,012271	106,42	42,04	2519	2477
15	0,017041	77,97	62,97	2528	2465
20	0,02337	57,84	83,90	2537	2454
30	0,04241	32,93	125,71	2556	2430
40	0,07375	19,55	167,50	2574	2406
50	0,12335	12,04	209,3	2592	2383
60	0,19917	7,678	251,1	2609	2358
70	0,3117	5,045	293,0	2626	2338
80	0,4736	3,408	334,9	2643	2308
90	0,7011	2,361	377,0	2659	2282
100	1,01325	1,673	419,1	2676	2257
110	1,4326	1,210	461,3	2691	2230
120	1,9854	0,8917	503,7	2706	2202
130	2,7011	0,6683	546,3	2721	2174
140	3,614	0,5087	589,0	2734	2145
150	4,760	0,3926	632,2	2746	2114
160	6,180	0,3068	675,5	2758	2082
170	7,920	0,2426	719,2	2769	2052
180	10,027	0,1939	763,1	2778	2015

Продолжение

$T^{\circ}\text{C}$	$P \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	$\nu'', \text{м}^3/\text{кг}$	$h', \text{кДж/кг}$	$h'', \text{кДж/кг}$	$q_{\text{исп}}, \text{кДж/кг}$
190	12,553	0,1564	807,5	2786	1979
200	15,551	0,1272	852,4	2793	1941
210	19 080	0,1043	897,7	2798	1900
220	23,201	0,0861	943,7	2802	1858
230	27,979	0,0715	990,4	2803	1813
240	33,480	0,0597	1037,5	2803	1766
250	39,776	0,0501	1085,7	2801	1715
260	46,94	0,0422	1135,1	2796	1661
270	55,05	0,0356	1185,3	2790	1605
280	64,19	0,0301	1236,9	2780	1542,9
290	74,45	0,0255	1290,0	2766	1476,3
300	85,92	0,0216	1344,9	2749	1404,2
310	98,70	0,0183	1402,1	2727	1328,2
320	112,90	0,0155	1462,1	2700	1237,8
330	128,65	0,0130	1526,1	2666	1139,6
340	146,08	0,0108	1594,7	2622	1027,0
350	165,37	0,0088	1671	2565	893,5
360	186,74	0,0069	1762	2481	719,3
370	210,53	0,0049	1893	2331	438,4

**1. 8. Константы диссоциации слабых кислот к оснований
в водных растворах при 25 °C**

Название	K_d	pK_d
Кислоты		
Азотистоводородная, HN_3	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,59
o-Аминобензойная, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,95
m-Аминобензойная, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
p-Аминобензойная, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Галловая, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Глицериновая, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	3,52
Глюконовая, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Иодная, HIO_4	$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
Кротоновая, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,69
Салициловая, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Сульфаниловая, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NSO}_3$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,20
Основания		
Веронал, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,96
Кодеин, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	$9 \cdot 10^{-7}$	6,05
Кокаин, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	5,58
Морфин, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	6,13

Название	K_d	pK_d
Новокаин, $C_{13}H_{20}N_2O_2$	$7 \cdot 10^{-6}$	5,15
Триэтиламин, $C_6H_{15}N$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
Пирролидин, C_4H_9N	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,72
Уротропин, $C_6H_{12}N_4$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,85

1. 9. Коэффициенты активности ионов в зависимости от ионной силы раствора
 z — валентность иона

Ионная сила раствора, μ	Коэффициент активности			
	$z=1$	$z=2$	$z=3$	$z=4$
$1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,95	0,90	0,83
$2 \cdot 10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77
$5 \cdot 10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,86	0,73	0,56
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,81	0,64	0,45
$5 \cdot 10^{-3}$	0,92	0,72	0,51	0,30
$1 \cdot 10^{-2}$	0,89	0,63	0,39	0,19
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003
0,5	0,62	0,15	0,014	—

1. 10. Криоскопические и эбулиоскопические постоянные

Вещество	$T_{пл}^0, ^\circ C$	K_K	$T_{кип}^0, ^\circ C$	K_b
Вода, H_2O	0,0	1,85	100	0,51
Анилин, C_6H_7N	-5,96	5,87	184,3	3,69
Ацетофенон, C_8H_8O	19,5	5,65	—	—
Бензол, C_6H_6	5,45	5,07	80,2	2,57
Бензофенон, $C_{13}H_{10}O$	48,1	9,8	—	—
β -Бромнафталин, $C_{10}H_7Br$	59	12,4	—	—
Бромформ, $CHBr_3$	7,8	14,4	—	—
p -Бромтолуол, C_7H_7Br	26,9	8,21	—	—
p -Бромфенол, C_6H_5OBr	63	11,2	—	—
$трет$ -Бутиловый спирт, $C_4H_{10}O$	25,4	8,30	82,5	1,77
Гептан, C_7H_{16}	—	—	98,4	4,225

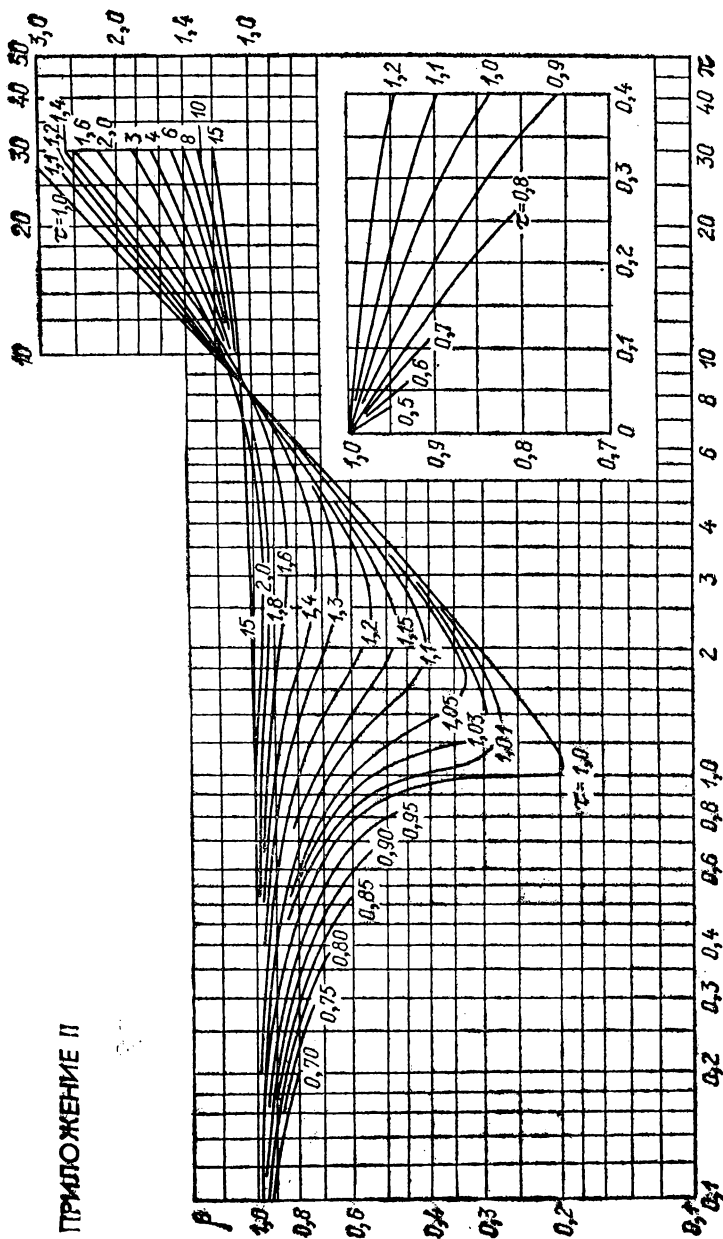
Вещество	$T_{пл}^0, ^\circ C$	K_K	$T_{кип}^0, ^\circ C$	K_Σ
Дибензиловый эфир, $C_{14}H_{14}O$	3,60	6,27	—	—
1,2-Дибромбензол, $C_6H_4Br_2$	9,975	12,5	—	—
Дибензоил, $C_{14}H_{10}O$	94	10,5	347	10,3
1,2-Дибромэтан, $C_2H_4Br_2$	—	—	130	6,43
1,2-Динитробензол, $C_6H_4N_2O_4$	91,0	10,6	—	—
1,4-Диоксан, $C_4H_8O_2$	12,34	4,72	100,8	3,2
Дифенил, $C_{12}H_{10}$	70,2	8,0	254,9	7,06
Диэтиловый эфир, $C_4H_{10}O$	-117	1,79	34,6	2,02
Диодметан, CH_2I_2	5,70	14,4	—	—
n-Иодтолуол, C_7H_7I	34	11,3	—	—
Камфора, $C_{10}H_{16}O$	178,4	39,8	204	6,09
o-Крезол, C_7H_8O	30,5	39,8	204	6,09
Нафталин, $C_{10}H_8$	80,1	6,899	218	5,80
Нитробензол, $C_6H_5NO_2$	5,82	8,1	210,9	5,27
Пиридин, C_5H_5N	-40	4,97	115,8	2,687
Тетрабромэтан, $C_2H_2Br_4$	0,13	21,7	—	—
Уксусная кислота, $C_2H_4O_2$	16,65	3,9	118,5	3,07
Фенол, C_6H_6O	40	7,27	182,1	3,60
Хлороформ, $CHCl_3$	-63,2	4,90	61,12	3,802
Циклогексан, C_6H_{12}	6,2	20,2	81,5	2,75
Циклогексанол, $C_6H_{12}O$	22,45	38,28	—	—
Тетрахлорметан, CCl_4	-24,7	29,8	76,7	5,3

**I. 11. Растворимость газов в диметилформамиде (ДМФ),
N-метилпирролидоне (НМП) и метаноле**

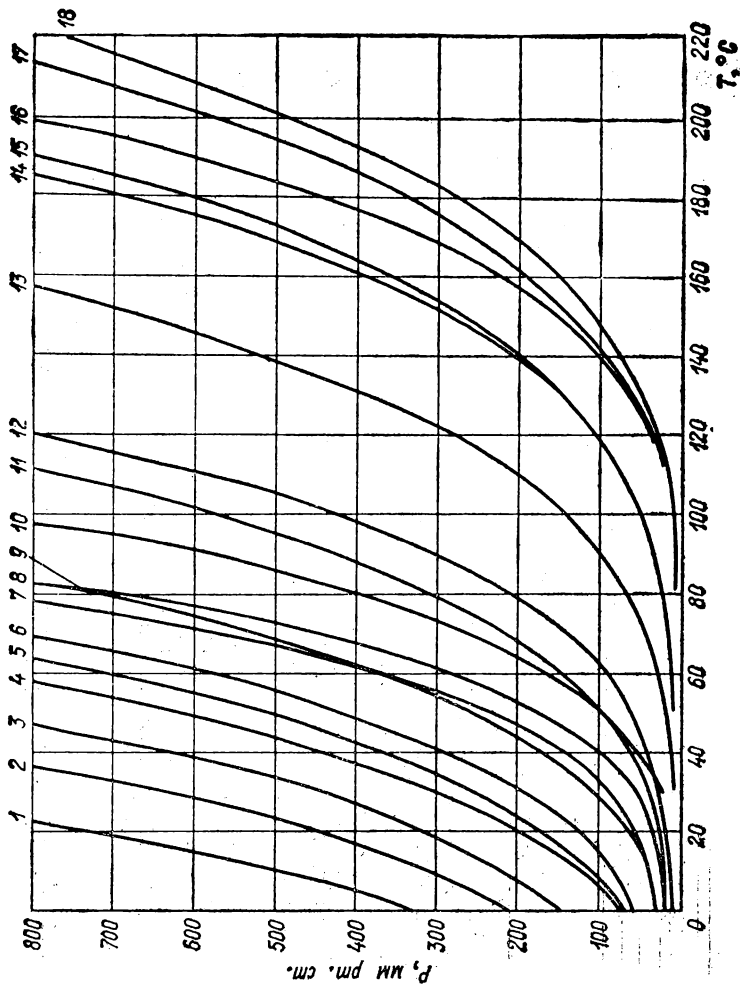
Компонент	Коэффициент абсорбции		
	ДМФ (25 °C)	НМП (20 °C)	CH_3OH (-40 °C)
Азот, N_2	0,0366	0,0466	0,2578
Ацетилен, C_2H_2	30,7354	36,0584	89,9845
Винилацетилен, C_4H_6	243,6845	379,2184	1956,278
Водород, H_2	0,0366	0,0466	0,1019
Диацетилен, C_4H_2	1009,550	1734,901	7129,776
Кислород, O_2	0,1008	0,0512	0,1779*
Метан, CH_4	0,2932	0,2609	1,2771
Метилацетилен, C_3H_4	64,1275	80,1297	525,3785
Оксид углерода (II), CO	0,0550	0,0512	0,1677**
Оксид углерода (IV), CO_2	4,0309	3,6804	28,1202
Пропадиен, C_3H_4	—	28,3249	—
Пропилен, C_3H_6	7,5121	8,0316	—
Этан, C_2H_6	1,3742	—	—
Этилен, C_2H_4	—	2,08*1	—

* При 18,5 °C. ** При 20 °C.

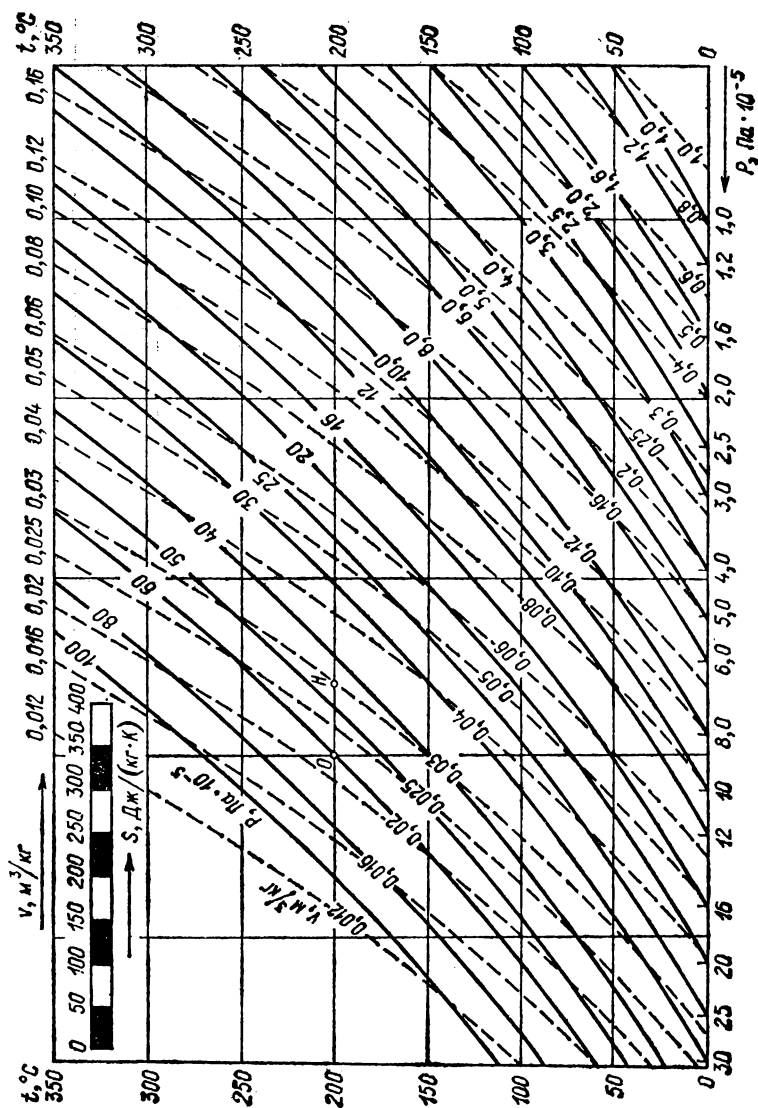
ПРИЛОЖЕНИЕ II



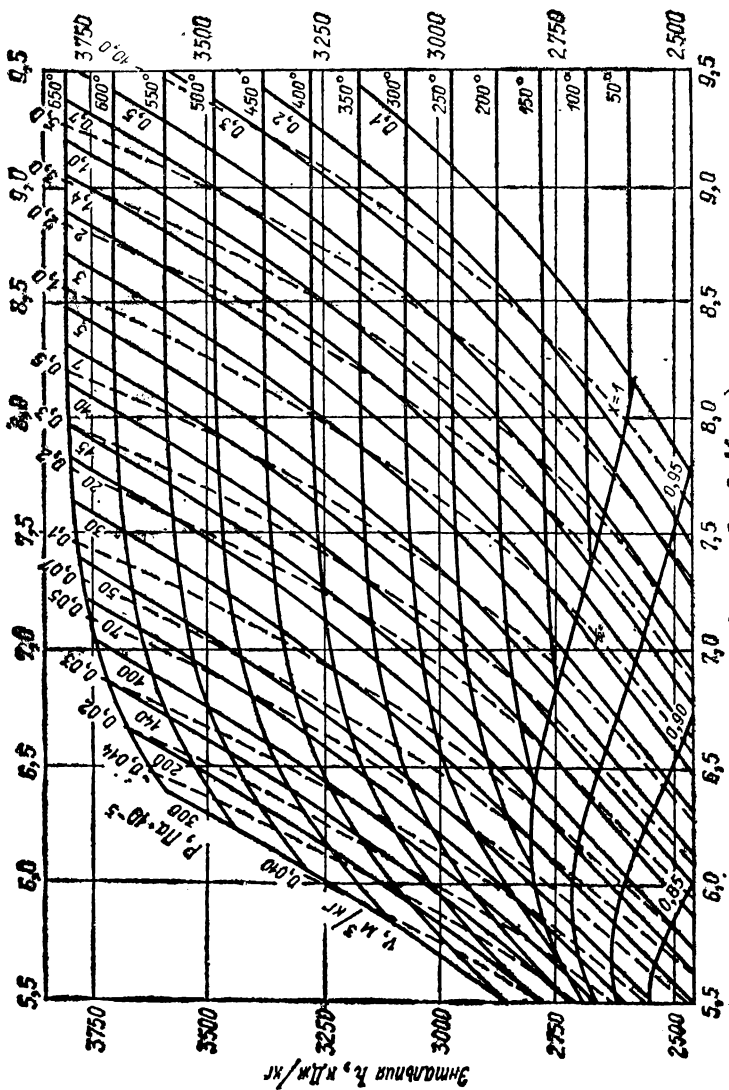
Диагр. II. 1. Зависимость коэффициента сжимаемости β от приведенных давления π и температуры τ

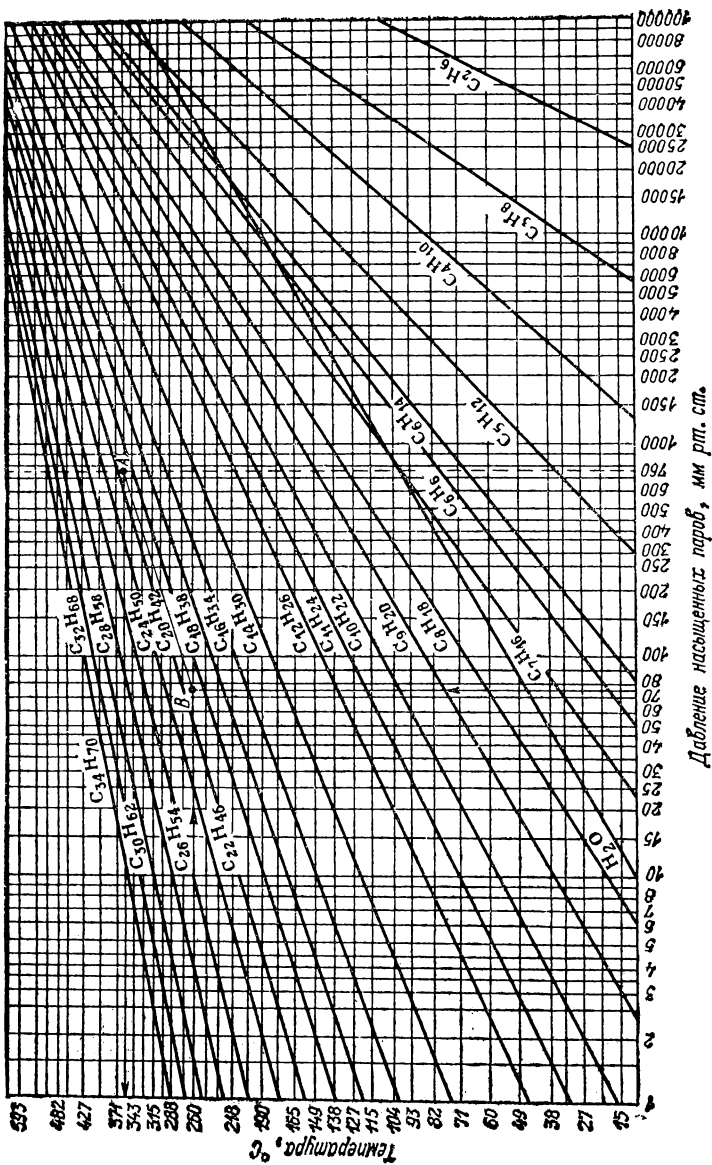


Диагр. 11. 2. Температур-
 ная зависимость давле-
 ния насыщенного пара:
 1 — ацетальдегид; 2 —
 диэтиловый эфир; 3 —
 сероуглерод; 4 — ацетон;
 5 — хлороформ; 6 — гек-
 сан; 7 — этанол; 8 — аце-
 тонитрил; 9 — пропа-
 нол-2; 10 — аллиловый
 спирт; 11 — толуол; 12 —
 уксусная кислота; 13 —
 бромбензол; 14 — анилин;
 15 — иодбензол; 16 — кре-
 зол; 17 — нитробензол;
 18 — *n*-дибромбензол



Диагр. II. 3. $T - S$ — Диаграмма воздуха





Диагр. 11.5. График Кокса для парафиновых углеводородов

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение. Некоторые рекомендации по расчетам	6
Задачи и упражнения	13
Глава I. Агрегатное состояние вещества	14
I. 1. Кинетическая теория	14
Задачи и упражнения	15
I. 2. Идеальный газ	17
Задачи и упражнения	21
I. 3. Идеальная газовая смесь	22
Задачи и упражнения	26
I. 4. Реальный газ	28
Задачи и упражнения	31
I. 5. Жидкость	32
Задачи и упражнения	38
Глава II. Химическая термодинамика	42
II. 1. Первый закон термодинамики	43
Задачи и упражнения	49
II. 2. Термохимия	51
Задачи и упражнения	61
II. 3. Второй закон термодинамики	63
Задачи и упражнения	75
II. 4. Тепловые диаграммы	77
Задачи и упражнения	82
II. 5. Поверхностные явления	85
Задачи и упражнения	93
II. 6. Химическое равновесие	96
Задачи и упражнения	106
Глава III. Химическая кинетика	112
III. 1. Общая теория протекания реакций	112
Задачи и упражнения	120
III. 2. Катализ	124
Задачи и упражнения	127
III. 3. Цепные реакции	131
Задачи и упражнения	135
Глава IV. Физико-химическое равновесие	139
IV. 1. Фазовое равновесие	139
Задачи и упражнения	144
IV. 2. Кинетические свойства растворов	152
Термодинамика растворения	152
Растворы электролитов	153
Осмотическое давление	154
Перегонка	156
Закон Генри. Абсорбция	157
Закон распределения. Экстракция	158
Задачи и упражнения	170
Глава V. Электрохимия	186
V. 1. Электрохимическое равновесие	186
Задачи и упражнения	193
V. 2. Электрическая проводимость растворов	197
Задачи и упражнения	205
Глава VI. Коллоидная химия	209
VI. 1. Дисперсные системы	209
Задачи и упражнения	214
VI. 2. Растворы полимеров	218
Задачи и упражнения	222
Приложение I	225
Приложение II	235

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

		ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ									
ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	I		II		III		IV		V	
1	I	H 1,00794±7 ВОДОРОД	1 1s ¹ 1								
2	II	Li 6,941±2 ЛИТИЙ	3 2s ¹ 2	Be 9,01218±1 БЕРИЛЛИЙ	4 2s ² 2	5	B 10,811±5 БОР	6 2s ² 2	C 12,011±1 УГЛЕРОД	7 2s ² 2	N 14,0067±1 АЗОТ
3	III	Na 22,98977±1 НАТРИЙ	11 3s ¹ 8	Mg 24,305±1 МАГНИЙ	12 3s ² 8	13 3s ² 8	Al 26,98154±1 АЛЮМИНИЙ	14 3s ² 8	Si 28,0855±3 КРЕМНИЙ	15 3s ² 8	P 30,97376±1 ФОСФОР
4	IV	K 39,0983±1 КАЛИЙ	19 4s ¹ 8	Ca 40,078±4 КАЛЬЦИЙ	20 4s ² 8	Sc 44,95591±1 СКАНДИЙ	21 3d ¹ 4s ² 2	Ti 47,88±3 ТИТАН	22 3d ² 4s ² 8	V 50,9415±1 ВАНАДИЙ	23 3d ³ 4s ² 8
	V	Cu 63,546±3 МЕДЬ	29 3d ¹⁰ 4s ¹ 18	Zn 65,39±2 ЦИНК	30 3d ¹⁰ 4s ² 18	31 3d ¹⁰ 4s ² 18	Ga 69,723±4 ГАЛЛИЙ	32 3d ¹⁰ 4s ² 18	Ge 72,59±3 ГЕРМАНИЙ	33 3d ¹⁰ 4s ² 18	As 74,9216±1 МЫШЬЯК
5	VI	Rb 85,4678±3 РУБИДИЙ	37 5s ¹ 18	Sr 87,62±1 СТРОНЦИЙ	38 5s ² 18	Y 88,9059±1 ИТРИЙ	39 4d ¹ 5s ² 18	Zr 91,224±2 ЦИРКОНИЙ	40 4d ² 5s ² 18	Nb 92,9064±1 НИОБИЙ	41 4d ⁴ 5s ¹ 18
	VII	Ag 107,8682±3 СЕРЕБРО	47 5s ¹ 18	Cd 112,41±1 КАДМИЙ	48 5s ² 18	49 5s ¹ 18	In 114,82±1 ИНДИЙ	50 5s ² 18	Sn 118,710±7 ОЛОВО	51 5s ² 18	Sb 121,75±3 СВЯЩА
6	VIII	Cs 132,9054±1 ЦЕЗИЙ	55 6s ¹ 18	Ba 137,33±1 БАРИЙ	56 6s ² 18	La⁵⁷-Lu⁷¹ ★		Hf 178,49±3 ГАФНИЙ	72 5d ² 6s ² 18	Ta 180,9479±1 ТАНТАЛ	73 5d ³ 6s ² 18
	IX	Au 196,9665±1 ЗОЛОТО	79 5d ¹⁰ 6s ¹ 18	Hg 200,59±3 РУТУТЬ	80 5d ¹⁰ 6s ² 18	81 5d ¹⁰ 6s ¹ 18	Tl 204,383±1 ТАЛЛИЙ	82 5d ¹⁰ 6s ² 18	Pb 207,2±1 СВИНЕЦ	83 5d ¹⁰ 6s ² 18	Bi 208,9804±1 ВИСМУТ
7	X	Fr 223,0197 ФРАНЦИЙ	87 7s ¹ 18	Ra 226,0254 РАДИЙ	88 7s ² 18	Ac⁸⁹-(Lr)¹⁰³ ★★		Ku [261] КУРЧАТОВИЙ	104 6d ¹ 7s ² 18	Ns [262] НИЛЬСБОРИЙ	105 6d ¹ 7s ² 18

★ лантаноиды

La⁵⁷ 138,9055±3 ЛАНТАН	Ce⁵⁸ 140,12±1 ЦЕРИЙ	Pr⁵⁹ 140,9077±1 ПРАЗЕОДИМ	Nd⁶⁰ 144,24±3 НЕОДИМ	Pm⁶¹ 144,9128 ПРОМЕТИЙ	Sm⁶² 150,36±3 САМАРИЙ	Eu⁶³ 151,96±1 ЕВРОПИЙ	Gd⁶⁴ 157,25±3 ГАДОЛИНИЙ
--	---	---	--	--	---	---	---

★★ актиноиды

Ac⁸⁹ 227,0278 АКТИНИЙ	Th⁹⁰ 232,0381±1 ТОРИЙ	Pa⁹¹ 231,0359 ПРОТАКТИНИЙ	U⁹² 238,0289±1 УРАН	Np⁹³ 237,0482 НЕПТУНИЙ	Pu⁹⁴ 244,0642 ПУТОНИЙ	Am⁹⁵ 243,0614 АМЕРИЦИЙ	Cm⁹⁶ 247,0703 КЮРИЙ
---	---	---	---	--	---	--	---

Относительные атомные массы приведены по Международной таблице 1983 года (точность указана для последней значащей цифр). Названия и символы элементов, приведенные в кавычках.

МЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

МЕНТОВ

VI		VII		VIII	
			H		
				2	He 4,002602±2 ГЕЛИЙ
8	O 15,9994±3 КИСЛОРОД	9	F 18,998403±1 ФТОР	10	Ne 20,179±1 НЕОН
16	S 32,066±6 СЕРА	17	Cl 35,453±1 ХЛОР	18	Ar 39,948±1 АРГОН
Cr 24 51,9961±6 ХРОМ		Mn 25 54,9380±1 МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,847±3 ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,9332±1 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,69±1 НИКЕЛЬ
34	Se 78,96±3 СЕЛЕН	35	Br 79,904±1 БРОМ		36 Kr 83,80±1 КРИПТОН
Mo 42 95,94±1 МОЛИБДЕН		Tc 43 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07±2 РУТЕНИЙ	Rh 45 102,9055±1 РОДИЙ	Pd 46 106,42±1 ПАЛЛАДИЙ
52	Te 127,60±3 ТЕЛЛУР	53	I 126,9045±1 ИОД		54 Xe 131,29±3 КСЕНОН
W 74 183,85±3 ВОЛЬФРАМ		Re 75 186,207±1 РЕНИЙ	Os 76 190,2±1 ОСМИЙ	Ir 77 192,22±3 ИРИДИЙ	Pt 78 195,08±3 ПЛАТИНА
84	Po 208,9824 ПОЛОНИЙ	85	At 209,9871 АСТАТ		86 Rn 222,0176 РАДОН

106 [263]	107 [262]	92 U 238,0289±1 УРАН	93 Np 237,04817±3 НЕПТУНИЙ	94 Pl 242,01588±2 ПЛУТОНИЙ	95 Am 243,06138±2 АМЕРИЦИЙ	96 Cm 247,07035±2 КУРИЙ	97 Bk 247,07035±2 БЕРКЛИЙ	98 Cf 251,0796±2 КАЛИФОРНИЙ	99 Es 252,0828±2 ЭЙНШТЕЙННИЙ	100 Fm 257,0951±2 ФЕРМИЙ	101 Md 258,10386±2 МЕНДЕЛЕВИЙ	102 (No) 259,1009±2 (НОБЕЛИЙ)	103 (Lr) 260,1054±2 (ЛОУРЕНСНИЙ)
--------------	--------------	--------------------------------------	--	--	--	---	---	---	--	--	---	---	--

И Д Ы

Tb 65 158,9254±1 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,50±3 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,9304±1 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26±3 ЭРБИЙ	Tm 69 168,9342±1 ТУЛИЙ	Yb 70 173,04±3 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,967±1 ЛЮТЕЦИЙ
--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

И Д Ы

Bk 97 247,0703 БЕРКЛИЙ	Cf 98 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	Es 99 252,0828 ЭЙНШТЕЙННИЙ	Fm 100 257,0951 ФЕРМИЙ	Md 101 258,10386 МЕНДЕЛЕВИЙ	(No) 102 259,1009 (НОБЕЛИЙ)	(Lr) 103 260,1054 (ЛОУРЕНСНИЙ)
-------------------------------------	--	---	-------------------------------------	--	--	---

). Для элементов 104 - 107 в квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов. Обозначения, не являющиеся общепринятыми.

7516