

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению лабораторных работ по  
дисциплине «Теоретические основы химической технологии»  
для студентов заочной формы обучения  
направления 18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Теоретические основы химической технологии» для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд.техн.наук*

*Е.В. Вернигорова, ассистент.*

*Отв. редактор*

*А.Л. Проскурнин, канд.хим.наук, доцент.*

**СОДЕРЖАНИЕ**

Цели и задачи дисциплины	4
Лабораторная работа 1. Определение температурной области протекания обратимой химической реакции	6
Лабораторная работа 2. Определение константы равновесия кс реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом	28
Лабораторная работа 3. Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода	37
Лабораторная работа 4. Гетерогенные равновесия «жидкость $\leftrightarrow$ твердое» в двухкомпонентных системах	44
Лабораторная работа 5. Рефрактометрический анализ ограниченно растворимых тройных систем	56
Лабораторная работа 6. Выращивание кристалла сульфата меди	75
Список литературы	83

## ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина «Теоретические основы химической технологии» ставит своей целью усвоение студентами общих закономерностей протекания основных процессов химической технологии неорганических веществ, формирование навыков вычисления свойств отдельных веществ и химических систем, определения возможности протекания процесса, вычисления скорости химических взаимодействий, расчета материального и теплового балансов процессов, возможность оценивать выход продукта и его чистоту.

Задачами курса являются:

- формирование у будущих специалистов навыков анализа и расчета химико-технологических систем;
- расширение массива методов определения свойств и особенностей физико-химических систем (ФХС) положенных в основу ХТП важнейших производств неорганических веществ;
- получение навыков создания и применения модели ФХС, для расчета и выбора оптимального значения термодинамических и кинетических параметров, а так же материального баланса.

Дисциплина закладывает теоретические основы, на которых будет базироваться изучение последующих специальных дисциплин и работа инженера-технолога на производстве.

## ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Студент после изучения дисциплины должен уметь:

- рассчитать основные показатели физико-химических систем;
- рассчитывать значения термодинамических параметров реакций при любых значениях температуры;
- определить и обосновать оптимальные технологические параметры и показатели процесса, влияние различных факторов на состояние равновесия в системе;
- проанализировать гетерогенные фазовые равновесия систем.

## ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Приобретаемые компетенции ООП при освоении материала предлагаемого раздела – ПК-1 способностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции. Изучив этот материал, бакалавр будет: обладать культурой мышления, способностью к обобщению, готов к анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения. Способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования; использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире; к составлению математических моделей типовых профессиональных задач, нахождению способов их решения и интерпретированию профессионального (физического) смысла полученного математического результата. Сможет применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программ деловой сферы деятельности; использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей предметной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования; анализировать технологический процесс как объект управления; планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, математически моделировать физические и химические процессы и явления, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения. Способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности.

## Лабораторная работа 1. Определение температурной области протекания обратимой химической реакции

- Цель:**
- 1 Изучить температурную зависимость термодинамических функций химической реакции (изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константы равновесия).
  - 2 На основе анализа этих зависимостей определить температурный интервал протекания прямой и обратной реакций.
  - 3 Построить энтальпийную диаграмму реакции.

### 1.1 Теоретические основы

Химическая термодинамика изучает превращения энергии при химических реакциях и способность химических систем выполнять полезную работу. Она является важной частью химии и используется для:

- предсказания, возможно ли в принципе протекание реакции в результате смешивания двух различных веществ;
- вычисления количества энергии необходимого теоретически для проведения реакции или выделяющегося при ее проведении;
- предсказания того, до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет равновесия.

### Термохимия

Область химии, которая занимается исследованиями изменений энтальпии при протекании химических реакций и фазовых превращениях, называется термохимией.

Энтальпия (H) – энергия, которой система обладает при постоянном давлении, она численно равна сумме внутренней U и потенциальной pV энергий:

$$H = U + p \cdot V. \quad (1.1)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; U, P и V в правой части уравнения являются свойствами системы. Изменение энтальпии не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояний, т.е. ΔH является полным дифференциалом.

В термодинамике оперируют величиной ΔH:

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}},$$

при  $P = \text{const}$

$$\Delta H = dV + p \cdot dV. \quad (1.2)$$

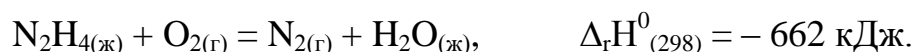
Символ  $\Delta$  во всех случаях изменения термодинамических функций означает разность последних между конечным и исходным состояниями системы.

Изменение энтальпии при образовании вещества, в химической реакции при плавлении, сублимации, испарении и сгорании обозначается подстрочными индексами между символами  $\Delta$  и  $H$  соответственно:  $\Delta_f H$ ,  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_m H$ ,  $\Delta_s H$ ,  $\Delta_v H$ ,  $\Delta_c H$  (f – formation, r – reaction, m – melting, s – sublimate, v – vaporization, c – combustion).

Символы  $\Delta H^0(T)$  и  $\Delta H^0_{(298)}$  означают изменение энтальпии при стандартном состоянии веществ, участвующих в реакции или при фазовом превращении, если температура системы  $T$  или  $298,15 \text{ K}$ .

При написании термохимических уравнений реакций указывают все параметры, влияющие на теплоту химической реакции. Здесь играет роль агрегатное состояние, кристаллическая форма вещества или концентрация раствора. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК изменение энтальпии в экзотермических реакциях имеет отрицательный знак  $[-\Delta_r H^0(T)]$ , если система выделяет часть своей внутренней энергии в окружающую среду в виде определенного количества теплоты.

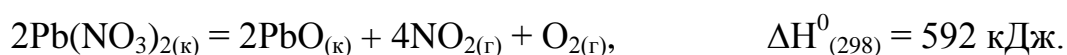
Например:



Если символ  $\Delta_r H^0(T)$  следует сразу за конкретной реакцией, к которой он относится, то подстрочный индекс  $r$  опускается.

Изменение энтальпии в эндотермической реакции имеет положительный знак, если система увеличивает запас своей внутренней энергии за счет приобретения энергии в виде определенного количества извне, из окружающей среды (см. рисунок 1.1).

Например:



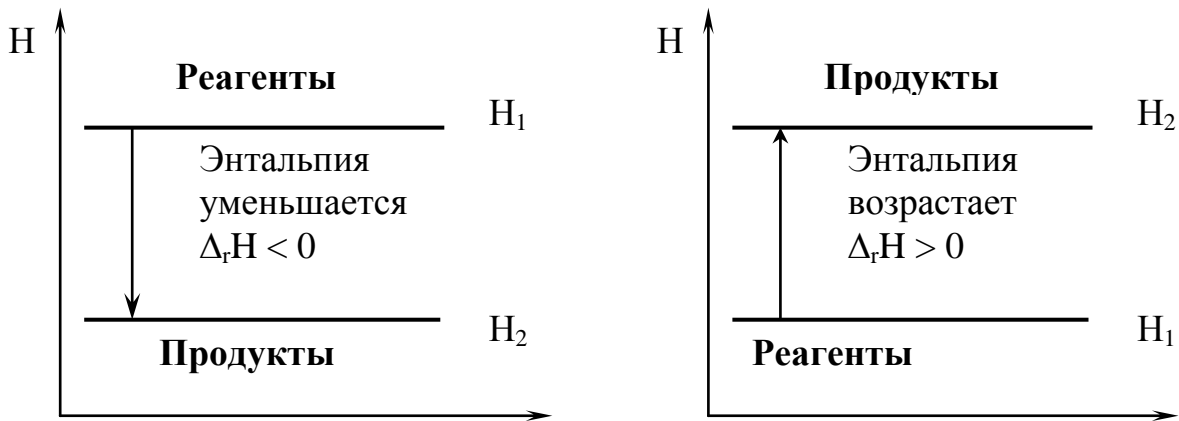


Рисунок 1.1 – Экзотермическая и эндотермическая реакции

В 1936 г. русский ученый Г.И. Гесс экспериментально установил закон, который назвали в его честь:

**тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.**

Пусть химический процесс можно осуществить 2 способами (путь А и путь В) в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Иллюстрация к закону Гесса

В соответствии с законом Гесса:

$$\Delta_r H_{\text{путь А}} = \Delta_r H_{\text{путь В}} = \Delta_r H_{\text{стадия В1}} + \Delta_r H_{\text{стадия В2}},$$

т.е. интересующий нас переход (например, путь А) можно рассчитать по теплотам стадий В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>. В практических расчетах это осуществляется следующими методами:

а) по теплотам сгорания реагирующих веществ, т.е. по теплотам их окисления до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(ж)</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, галогеноводородов. Пусть на схеме (рисунок 1.2) промежуточные продукты – это продукты сгорания реагентов и продуктов. Тогда, как легко убедиться,

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумма теплот сгорания реагентов}) -$$



*(сумма теплот сгорания продуктов).*

Обозначая  $\Delta_c H^0$  – стандартную мольную энтальпию произвольной реакции сгорания – в общем виде можно записать:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_c H_i^0 (\text{реагенты})) - \sum (v_i \cdot \Delta_c H_i^0 (\text{продукты})).$$

Стандартной теплотой сгорания ( $\Delta_c H^0$ ) называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартном давлении (101325 Па) до простейших оксидов.

б) *по теплотам образования реагирующих веществ из простых веществ* (графита,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и др.). Пусть на схеме (рисунок 1.2) промежуточные продукты – это простые вещества. Тогда справедливо:

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумме теплот образования продуктов}) - (\text{суммы теплот образования реагентов}).$$

В общем виде можно записать:

$$\Delta_r H^0 = \sum (v_i \cdot \Delta_f H_i^0 (\text{продукты})) - \sum (v_i \cdot \Delta_f H_i^0 (\text{реагенты})).$$

Стандартной теплотой образования ( $\Delta_f H^0$ ) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ (или элементов) при стандартных условиях (101325 Па).

Величины стандартных теплот образования и сгорания приводятся в термодинамических таблицах при базисной температуре 298,15 К, принимаемой в качестве стандартной [8].

Обозначение:  $\Delta_c H^0_{(298)}$ ,  $\Delta_f H^0_{(298)}$ .

с) *по средним энергиям связей*, т.е. по энергиям разрыва всех одинаковых связей в молекуле, так что сумма всех энергий связи для молекулы равна теплоте ее атомизации. Если на схеме (рисунок 1.2) промежуточные вещества – атомы, то

$$\text{теплота реакции} = (\text{сумма средних энергий связи реагентов}) - (\text{сумма средних энергий связи продуктов}).$$

Изменение энтальпии в результате реакции можно представить с помощью энтальпийной диаграммы (рисунок 1.3). Верхний уровень на этой диаграмме

называется исходным уровнем. Он соответствует значению энтальпии  $\Delta H^0 = 0$  и условно изображает свободные элементы в их стандартных состояниях. Для эндотермических реакций исходный уровень оказывается расположенным в нижней части диаграммы.

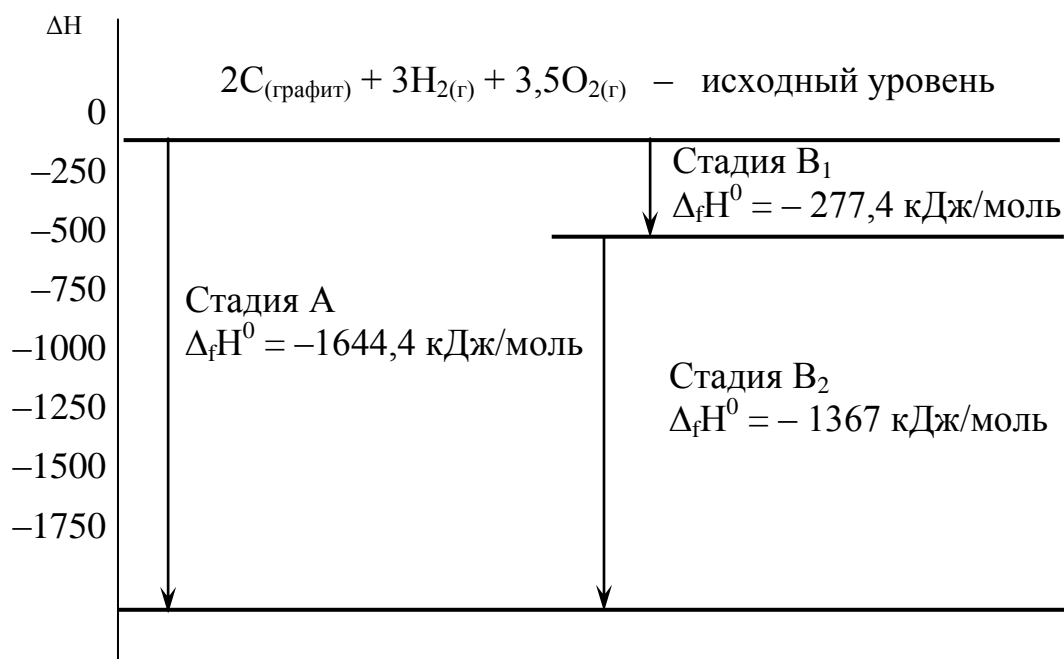
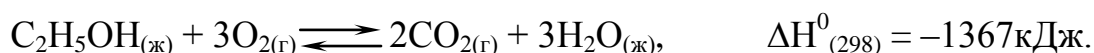


Рисунок 1.3 – Энтальпийная диаграмма сгорания этанола

Рассмотрим построение энтальпийной диаграммы горения этанола:

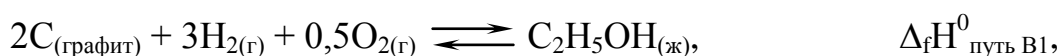


Энтальпийная диаграмма должна включать два пути образования продуктов сгорания этанола:

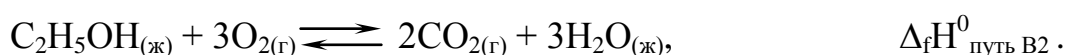
– путь А соответствует образованию продуктов из элементов в их свободных стандартных состояниях:



– путь В состоит из двух последовательных стадий, из которых  $V_1$  – стадия образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$  из свободных элементов в их свободных состояниях:



$V_2$  – стадия сгорания  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ , т.е. рассматривается реакция:



## Теплоемкость

Истинной теплоемкостью тела называется отношение бесконечно малого количества теплоты  $\delta Q$ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.3)$$

Удельной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

Размерность  $c$  [Дж/(г·К)].

Молярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания одного моля вещества на 1 К.

Размерность  $C$  [Дж/(моль·К)].

В зависимости от условий нагревания или охлаждения различают теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  и теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ .

Средней молярной теплоемкостью  $C_{cp}$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  называют отношение конечного количества теплоты, подведенного к 1 молю вещества, к приращению температуры:

$$C_{cp} = \frac{Q}{(T_2 - T_1)}. \quad (1.4)$$

Истинная теплоемкость зависит от природы вещества, температуры и условий, при которых происходит переход теплоты к системе. Количество теплоты, переданное телу при  $V = \text{const}$ , равно приращению внутренней энергии тела  $\delta Q_v = \Delta U$ . Количество теплоты, переданное телу при  $P = \text{const}$ , равно приращению энтальпии тела  $\delta Q_p = \Delta H$ .

Если одна или несколько переменных поддерживаются постоянными, в то время как другие изменяются, то производные называются частными производными по отношению к изменяющейся переменной. Знак  $d$  изменяют на  $\Delta$ , а постоянные величины указывают промежуточными индексами. Отсюда для истинной молярной теплоемкости при постоянных объемах давлении получаем выражения:

$$C_v = \left( \frac{U}{T} \right)_v,$$

$$C_p = \left( \frac{H}{T} \right)_p, \quad (1.5)$$

$$C_p = C_v + R,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль·К)).

Зависимость теплоемкости от температуры представляют в виде эмпирических полиномиальных уравнений. Например,

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ (для органических веществ),}$$

$$C_p = a + bT + c'/T^2 \text{ (для неорганических веществ),}$$

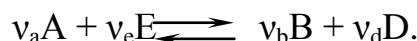
где  $a, b, c, c'$  – коэффициенты.

Коэффициенты  $a, b, c, c'$  находят экспериментально спектроскопическими методами. Для многих веществ они приведены в справочных таблицах [8].

### **Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.**

#### **Уравнение Кирхгофа**

Рассмотрим реакцию:



Обозначим через  $H^0(T)$  стандартное значение энтальпии участника реакции при температуре  $T$ . Общее изменение энтальпии  $H^0(T)$  реакции в соответствии с законом Гесса выразится равенством:

$$\Delta H^0(T) = v_b \cdot H_B^0(T) + v_d \cdot H_D^0(T) - v_a \cdot H_A^0(T) - v_e \cdot H_E^0(T). \quad (1.6)$$

Если реакция протекает при  $P = \text{const}$ , то  $H^0(T)$  является тепловым эффектом реакции. Продифференцируем это уравнение по температуре:

$$\left( \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = v_b \left( \frac{H_B^0(T)}{T} \right)_p + v_d \left( \frac{H_D^0(T)}{T} \right)_p - v_a \left( \frac{H_A^0(T)}{T} \right)_p - v_e \left( \frac{H_E^0(T)}{T} \right)_p.$$

Так как  $(H/T)_p = C_p$ , то

$$\left( \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = v_b \cdot C_p B + v_d \cdot C_p D - v_a \cdot C_p A - v_e \cdot C_p E$$

или

$$\left( \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = (i \cdot C_{pi})_{\text{прод}} - (i \cdot C_{pi})_{\text{реар}} = \Delta C_p.$$

Таким образом, мы получим для изобарного процесса:

$$\left( \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_p = \Delta C_p, \quad (1.7)$$

аналогично для изохорного процесса:

$$\left( \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} \right)_v = \Delta C_v. \quad (1.8)$$

Эти уравнения называют уравнениями Кирхгофа в дифференциальной форме. Они позволяют оценить влияние температуры на тепловой эффект реакции. Влияние температуры на тепловой эффект реакции обуславливается знаком величины  $\Delta C_p$  (или  $\Delta C_v$ ). Возможны 3 случая:

- 1 при  $\Delta C_p > 0$  величина  $(\Delta_r H^0(T)/T)_p > 0$ , т.е. при повышении температуры тепловой эффект возрастает;
- 2 при  $\Delta C_p < 0$  величина  $(\Delta_r H^0(T)/T)_p < 0$ , т.е. при повышении температуры тепловой эффект реакции уменьшается ;
- 3 при  $\Delta C_p = 0$  величина  $(\Delta_r H^0(T)/T)_p = 0$ , т.е. тепловой эффект не зависит от температуры.

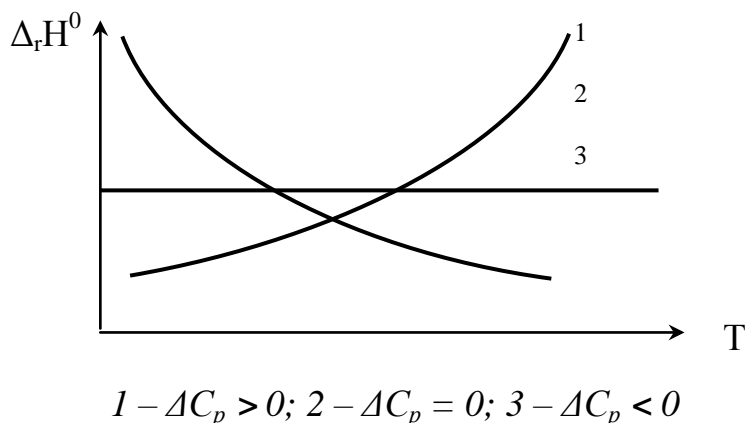


Рисунок 1.4 – Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

Кривые на рисунке 1.4 выражают зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа надо проинтегрировать в пределах интервала температур от 298 К до T:

$$\int_{298}^T \Delta_r H^0(T) = \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (1.9)$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1.10)$$

Уравнение (1.10) называют уравнением Кирхгофа в интегральной форме. Для аналитического вычисления интеграла необходимо знать зависимость  $\Delta C_p$  от температуры. Решают уравнение несколькими способами:

1. Принимают  $\Delta C_p = 0$ , т.е. допускают, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

2. Используют сумму средних теплоемкостей  $\Delta C_{p(\text{cp})}^0 = \text{const}$  для интервала от 298 до T. Тогда:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta C_{p(\text{cp})}^0 (T - 298). \quad (1.11)$$

3. Используют интерполяционные уравнения зависимости теплоемкости от температуры. Например,  $C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2$ .

В этом случае:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (1.12)$$

Подставляя в уравнение и интегрируя, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta a(T - 298,15) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298,15^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298,15^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right). \end{aligned} \quad (1.13)$$

Этим способом получают наиболее точные результаты.

### Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики утверждает, что все самопроизвольные процессы сопровождаются увеличением суммарной энтропии системы и ее окружения.

Существует много формулировок этого закона. Но главная мысль всех этих формулировок заключается в том, что в любой изолированной системе при протекании процесса происходит возрастание степени беспорядка, т.е. энтропии.

Следовательно, изменение энтропии может служить для изолированных систем критерием протекания самопроизвольного процесса. При равновесии значе-

ние энтропии максимально.

Для неизолированных систем (в том числе химических), согласно второму закону термодинамики, теплообмен с окружающей средой приводит к изменению энтропии системы:

$$dS = \frac{Q}{T}. \quad (1.14)$$

Однако имеется одно условие: тепловая энергия должна передаваться обратимым путем.

Известно, что при обратимом процессе совершаемая системой работа:  $W_{\text{обр}} > W_{\text{необр}}$ , следовательно,

$$Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}, \quad \frac{Q_{\text{обр}}}{T} > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}, \quad dS > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Тогда математическое выражение для энтропии в общем виде будет:

$$dS \geq \frac{Q}{T}, \quad (1.15)$$

где знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства к обратимым.

Энтропия является функцией состояния и ее изменение  $dS$  не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы:

$$dS = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \frac{Q}{T}. \quad (1.16)$$

Энтропия вещества зависит от его природы и массы, а также от температуры. В расчетах используют стандартное значение энтропии, которую обозначают символом  $S^0(T)$  или  $S^0_{(298)}$ . Изменение энтропии в фазовых превращениях вещества, находящегося в стандартном состоянии, обозначают символами  $d_i S^0(T)$  или  $d_i S^0(298)$ , где  $i$  – подстрочный индекс, указывающий характер реакции или фазового превращения ( $i = f, r, m, s, v, c$ ).

К фазовым превращениям относят процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и т.п. Такие процессы протекают при постоянном давлении и постоянной температуре. Изменение энтропии ( $dS^0$ ) в этих процессах можно вычислить по уравнению:

$$d_i S^0 = S_{\text{кон}}^0 - S_{\text{нач}}^0 = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{Q_i}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} Q_i = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} d(\Delta_i H^0) = \frac{\Delta_i H^0}{T}, \quad (1.17)$$

где  $\Delta_i H^0$  и  $T$  – изменение стандартного значения энтальпии и температура фазового перехода.

### Изменение энтропии в химических реакциях

При протекании химической реакции изменение энтропии рассчитывают с использованием стандартных значений энтропий её участников:

$$\Delta_r S^0 = (v_i \cdot S_i^0(\text{продукты})) - (v_i \cdot S_i^0(\text{реагенты})). \quad (1.18)$$

Изменение энтропии химической реакции равно разности между суммой стандартных энтропий продуктов и суммой стандартных энтропий реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов.

Изменение энтропии реакции  $\Delta_r S^0(T)$  при заданной температуре находят из соотношения:

$$d(\Delta_r S) = \Delta C_p \cdot dT/T.$$

После интегрирования в интервале температур от 298 К до  $T$  получают:

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (1.19)$$

Для аналитического вычисления интеграла необходимо знать зависимость  $\Delta C_p$  от температуры, например:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2. \quad (1.20)$$

После подстановки уравнения (1.20) в (1.19) и интегрирования, получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0(T) = & \Delta_r S^0(298) + \Delta a \cdot \ln\left(\frac{T}{298,15}\right) + \Delta b \cdot (T - 298,15) + \\ & + \frac{\Delta c}{2} \cdot (T^2 - 298,15^2) + \frac{\Delta c'}{2} \cdot \left(\frac{1}{298,15^2} - \frac{1}{T^2}\right). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Для того чтобы судить о направлении самопроизвольного процесса в открытых и закрытых системах, необходимо знать не только изменение энтропии системы, но и изменение энтропии окружающей среды. Второй закон требует, чтобы в результате самопроизвольного процесса выростала суммарная энтропия си-



стемы и её окружения.

Для любого самопроизвольного процесса:

$$dS_{\text{полн}} > Q,$$

где полное (суммарное) изменение энтропии  $dS_{\text{полн}}$  в результате химического или физического превращения определяется выражением:

$$dS_{\text{полн}} = dS_{\text{система}} + dS_{\text{окружение}}. \quad (1.22)$$

### **Изменение энтропии в окружающей среде. Суммарное изменение энтропии**

Термодинамические соображения позволяют показать, что изменение энтропии равно отношению энергии, переданной в форме теплоты  $Q$  к абсолютной температуре  $T$ , при которой происходит передача энергии, т.е.:

$$dS = \frac{Q}{T}. \quad (1.23)$$

Это изменение энтропии может быть отнесено либо к системе, либо к её окружению.

Если  $Q$  передается обратимым путем, то в экзотермическом процессе энергия, теряемая системой, равна энергии, которую приобретает ее окружение. И, наоборот, в эндотермическом процессе энергия, поглощаемая системой, равна энергии, которую теряет окружение системы.

Поэтому можно записать:

$$Q_p(\text{система}) = Q_p(\text{окружение}). \quad (1.24)$$

При  $P = \text{const}$  энергия, передаваемая в форме теплоты в ходе химической реакции, равна изменению энтальпии  $dH$ . Следовательно:

$$dH = Q_p(\text{система}). \quad (1.25)$$

Тогда из уравнений (1.23) и (1.22) получим:

$$dS_{\text{окруж}} = -\frac{dH}{T}. \quad (1.26)$$

В соответствии с уравнением (1.22) суммарное изменение энтропии при протекании самопроизвольного процесса равно сумме изменения энтропии системы и изменения энтропии в окружающей среде. Изменение энтропии в системе, где

протекает химическая реакция, определяется уравнением (1.17), а изменение в окружающей среде – уравнением (1.25).

Суммарное изменение энтропии, которым сопровождается химическое превращение, будет равно:

$$\Delta S_{\text{полн}}^0 = \Delta_r S^0 - \frac{\Delta_r H^0}{T}. \quad (1.27)$$

### Энергия Гиббса

Для того, чтобы судить о возможности самопроизвольного протекания реакции, как видно из уравнения (1.27), следует учитывать два фактора – энергию и энтропию.

а) Энергия. Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению минимума своей потенциальной энергии. Например, если поместить мяч на вершине холма, он будет скатываться вниз. Мяч теряет потенциальную энергию до тех пор, пока она не достигнет минимума у подножия холма. В химических системах при протекании реакции в условиях постоянного давления изменение энергии определяется изменением энтальпии. В экзотермических реакциях система теряет энергию до тех пор, пока энтальпия системы не достигнет минимума.

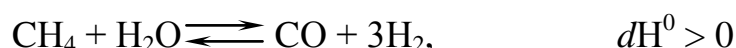
б) Энтропия. Все материальные системы обнаруживают тенденцию к достижению максимального беспорядка, т.е. к увеличению энтропии.

Вместе с тем, реакция синтеза аммиака:



протекает самопроизвольно при  $t < 0$  несмотря на то, что энтропия в результате протекания реакции уменьшается. Движущей силой рассматриваемой реакции является изменение энтальпии.

Реакция паровой конверсии метана:



является эндотермической, однако при  $t > 900^\circ\text{C}$  протекает самопроизвольно, несмотря на то, что система поглощает энергию.

Движущей силой рассматриваемой реакции является изменение энтропии, которая в этой реакции значительно увеличивается.

Каким же образом сбалансировать между собой указанные выше два фактора, т.е. учесть одновременно действие каждого из них? Это позволяет сделать особая термодинамическая функция состояния, которая называется свободной энергией или энергией Гиббса и обозначается буквой  $G$ . Функция Гиббса определяется с помощью уравнения (1.27), которое в общем виде записывается так:

$$dS_{\text{полн}} = dS_{\text{система}} - \frac{dH}{T}. \quad (1.28)$$

Если умножить последнее уравнение на  $(-T)$ , получим:

$$-T \cdot dS_{\text{полн}} = dH - T \cdot dS_{\text{система}}.$$

Член  $-T \cdot dS_{\text{полн}}$  определяет изменение свободной энергии реакционной системы:

$$dG = -T \cdot dS_{\text{полн}}. \quad (1.29)$$

Это уравнение позволяет записать уравнение (1.27) в виде

$$dG = dH - T \cdot dS_{\text{система}}, \quad (1.30)$$

где  $dG$ ,  $dH$  и  $dS$  относятся к реакционной системе.

Уравнение (30) можно записать как изменение энтальпии:

$$dH = dG + T \cdot dS, \quad (1.31)$$

которое включает изменение свободной энергии и изменение энтропии реакционной системы,  $dG$  представляет собой часть изменения энтальпии, которая может использоваться для выполнения полезной работы (рисунок 1.5).

Остальная часть изменения энтальпии не может использоваться для выполнения работы. Она соответствует энтропийному члену  $T \cdot dS$  и называется связанной энергией. Отметим, что энтропийный член включает в качестве множителя абсолютную температуру. Этот множитель позволяет учесть, что при высоких температурах материальные системы более разупорядочены, чем при низких температурах.

$dH$	
$dG$	$T \cdot dS$

$dH$  – полное изменение энергии при  $P = const$ ,  $T = const$  ;

$dG$  – свободная энергия Гиббса ;

$T \odot dS$  – связанная энергия.

Рисунок 1.5 – Две составляющие, в виде суммы которых можно представить изменение энтальпии

Для процессов, протекающих при  $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ , используют энергию Гельмгольца (A):

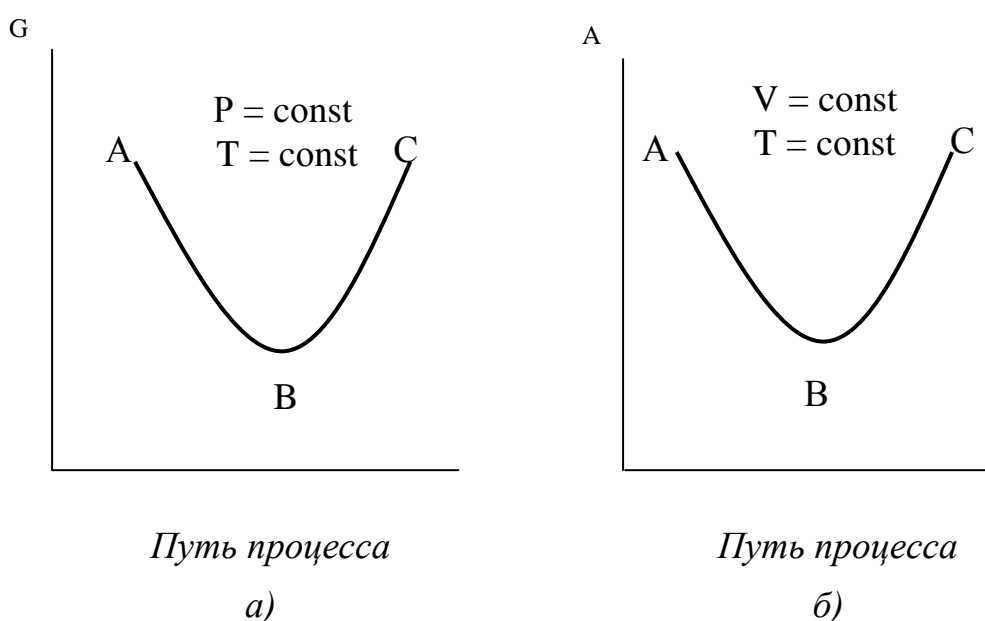
$$A = U - T \cdot S, \quad (1.32)$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы.

Энергия Гельмгольца характеризует ту часть энергии, которая в изохорно – изотермическом процессе превращается в работу

$$dA = dU - T \cdot dS. \quad (1.33)$$

На рисунке 1.6 представлено изменение энергии Гиббса и Гельмгольца. По оси абсцисс отложен "путь процесса", под которым обычно понимают какую-либо величину, которая меняется при протекании процесса и доступна опытному определению (например, изменение концентрации одного из компонентов).



$AB$  – необратимый самопроизвольный процесс;

$BC$  – необратимый не самопроизвольный процесс;

$B$  – состояние равновесия.

Рисунок 1.6 – Изменение энергии Гиббса (а) и энергии Гельмгольца (б) при протекании процесса

На рисунке 1.6 видно, что в состоянии равновесия системы (точки В) обе функции достигают минимума. Линия АВ соответствует необратимому самопроизвольно идущему процессу, а линии ВС – несамопроизвольному процессу, для осуществления которого системе необходимо сообщить энергию извне.

Итак, общие условия равновесия следующие:

a) в изолированной системе энтропия постоянна и максимальна ( $dS = 0$ ,  $d^2S < 0$ );

b) в системе при  $T$ ,  $V = \text{const}$  энергия Гельмгольца постоянна и минимальна ( $dA = 0$ ,  $d^2A > 0$ );

c) в системе при  $T$ ,  $P = \text{const}$  энергия Гиббса постоянна и минимальна ( $dG = 0$ ,  $d^2G > 0$ ).

Самопроизвольное протекание процесса возможно, если:

a)  $\Delta S > 0$  (для изолированной системы);

b)  $\Delta A < 0$  (для системы при  $T$ ,  $V = \text{const}$ );

c)  $\Delta G < 0$  (для системы при  $T$ ,  $P = \text{const}$ ).

### Направления протекания обратимой реакции

Рассмотрим реакцию:



При  $\Delta G = 0$  – наблюдается равновесие химической реакции;

$\Delta G < 0$  – возможно самопроизвольное протекание прямой реакции;

$\Delta G > 0$  – возможно самопроизвольное протекание обратной реакции.

Это справедливо при содержании реагирующих веществ в системе, равным  $P_A = P_E = P_B = P_D = 1$ .

Если в исходной смеси отсутствуют продукты реакции (В и D), то возможно самопроизвольное протекание реакции и при  $dG > 0$ , но при этом равновесная степень превращения будет мала (для реакции  $A \rightleftharpoons B$  меньше 0,5).

При увеличении значения  $\Delta G$  равновесная степень уменьшается и при  $\Delta G > 40$  кДж/моль близка к нулю. Таким образом, при использовании чистых реагентов при:

a)  $\Delta G > 40$  кДж/моль прямая реакция практически не протекает;

б)  $\Delta G > -40$  кДж/моль прямая реакция практически необратима.

### Методы расчета изменения энергии Гиббса химических реакций

Энергию Гиббса  $\Delta_r G^0(T)$  химических реакций можно рассчитывать разными методами.

1. По стандартным данным для базовой температуры 298,15 К:

$$\Delta_r G^0_{(298)} = \Delta_r H^0_{(298)} - 298,15 \cdot \Delta_r S^0_{(298)}.$$

По этому уравнению оценивают возможность самопроизвольного протекания химической реакции или фазового превращения при допущении, что для реакции сумма изменений теплоемкостей  $\Delta C_p^0$  близка к нулю и не зависит от температуры.

2. В широком температурном интервале от 298 до  $T$  учитывают температурную зависимость  $\Delta C_p^0 = f(T)$  в виде равенства:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T), \quad (1.35)$$

где

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT,$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT.$$

Уравнение (1.35) может быть решено несколькими методами:

2.1. По суммам средних теплоемкостей  $\Delta C_{(cp)p}^0$  для интервала от 298 до  $T$ .

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0_{(298)} + \Delta C_{(cp)p}^0 (T - 298,15) - T \cdot \Delta_r S^0_{(298)} - T \cdot \Delta C_{(cp)p}^0 \ln\left(\frac{T}{298,15}\right).$$

2.2. Методом раскрытия входящих в уравнение интегралов [см. уравнения (1.13) и (1.21)].

2.3. Методом Тёмкина-Шварцмана, согласно которому уравнение (35) для неорганических веществ представляют в перегруппированном виде:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0_{(298)} - T \cdot \Delta_r S^0_{(298)} - T \cdot (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

Здесь  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_{-2}$  – множители, определяемые только температурой, приведены в соответствующих таблицах Тёмкина-Шварцмана.

2.4. Методом высокотемпературных ( $T > 298$ ) и низкотемпературных ( $T < 298$ ) составляющих энтальпии и энтропии:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^0 \cdot dT = \nu_i [H^0(T) - H^0(298)]_i,$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} \cdot dT = v_i [S^0(T) - S^0(298)]_i.$$

3. Значения  $\Delta_r G^0(T)$  реакций находят как алгебраическую сумму  $\Delta_f G_i^0(T)$  для компонентов с учетом стехиометрических коэффициентов при них:

$$\Delta_r G^0(T) = [v_i \Delta_f G_i^0(\text{продукты})] - [v_i \Delta_f G_i^0(\text{реагенты})].$$

4. Расчет  $\Delta_r G^0(T)$  можно выполнить методом  $\Phi^*$ -потенциала (абсолютных энтропии приведенных термодинамических потенциалов).

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T_1) + T \cdot \sum v_i \cdot \left[ \frac{(G^0(T) - H^0(T_1))}{T} \right]_i. \quad (1.36)$$

В отличие от уравнения (1.35) тепловой эффект в формуле (1.36) рассчитывают не для температуры  $T$ , а для базисной температуры  $T_1$  (чаще всего  $T_1 = 0$  К), от которой вычислено для температуры  $T$  значение  $\Phi^*$ -потенциала:

$$\Phi_i^* = - \left[ \frac{(G^0(T) - H^0(T_1))}{T} \right]_i.$$

В справочнике [8]  $\Phi_i^*$  даны со знаком (-).

## 1.2 Порядок выполнения работы

Выполнение лабораторной работы проводится каждым студентом самостоятельно. Вариант задания студент выбирает по таблице 1.1 в соответствии с его номером в списке группы.

Таблица 1.1 – Варианты заданий к лабораторной работе

Номер варианта	Реакция	Температурный интервал, К
1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	500 – 1200
2	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	300 – 1200
3	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	300 – 1200
4	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	300 – 1200
5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	300 – 1200
6	$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	300 – 1200
7	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2 + 1,5\text{N}_2$	300 – 1000
8	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	300 – 1000
9	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	300 – 1200
10	$\text{S}_{(\text{ТВ})} + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	300 – 1200

11	$S_2(\text{ТВ}) + 4H_2O \rightleftharpoons 2SO_2 + 4H_2$	300 – 1500
12	$SO_2 + C_{12} \rightleftharpoons SO_2C_{12}$	300 – 1200
13	$C_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH$	300 – 1000
14	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$	700 – 2000
15	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	700 – 2000
16	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_2 + 2H_2$	700 – 2000
17	$C(\text{ТВ}) + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	300 – 2000
18	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	300 – 1200
19	$2CO + 4H_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2O + H_2O$	300 – 1200
20	$3CO + 6H_2 \rightleftharpoons C_3H_7OH + 2H_2O$	300 – 1200
21	$MgCO_3(\text{ТВ}) \rightleftharpoons MgO(\text{ТВ}) + CO_2$	800 – 1200
22	$CaCO_3(\text{ТВ}) \rightleftharpoons CaO(\text{ТВ}) + CO_2$	800 – 1200

Выполнение лабораторной работы включает:

1. Допуск к лабораторной работе.
2. Подготовку исходных данных. Для выбранной реакции из справочника [8] необходимо выписать стандартные теплоты образования компонентов реакции ( $\Delta_f H_i^0$ ), энтропии ( $S_i^0$ ), коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры ( $a, b, c, c'$ ). Исходные данные заносятся в таблицу 1.2.

Таблица 1.2 – Исходные данные

Вещество	a	b	c	c'	$\Delta_f H_i^0$	$S_i^0$
A						
E						
B						
D						

3. Получение расчетных данных. Для получения расчетных данных используется программа, составленная с использованием электронной таблицы и находящаяся в интегрированной системе EXCEL. Результаты расчета заносятся в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 – Результаты расчета

Температура, °C	$\Delta_r H^0(T)$ , кДж/моль	$\Delta_r S^0(T)$ , Дж/(моль·К)	$\Delta_r S^0(T) \circ T$ , кДж/моль	$\Delta_r G^0(T)$ , кДж/моль
300				
400				



...				
Конечная температура				

4. Обработку полученных данных, которая включает:

4.1. Построение энтальпийной диаграммы при  $T = 298 \text{ K}$  и её описание.

4.2. Построение графиков зависимостей  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $T \cdot \Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  от температуры и определение температуры, при которой  $\Delta G^0 = 0$ .

4.3. Описание зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры на основании построенных графиков и данных таблицы.

4.4. Определение температурных интервалов, в которых:

- возможно самопроизвольное протекание прямой реакции;
- возможно самопроизвольное протекание обратной реакции;
- прямая реакция практически необратима;
- невозможно осуществление прямой реакции.

5. Подготовку отчета и его защиту. Отчет должен включать:

- распечатку программы, где приведена тема лабораторной работы, исходные данные и расчет термодинамических параметров в температурном интервале;
- энтальпийную диаграмму реакции и её описание;
- заполненную таблицу расчетных данных, необходимые графики и пояснения;
- результаты анализа полученных данных.

Защита отчета заключается в обосновании правильности принятых решений при анализе полученных данных.

### 1.3 Описание программы Excel «ТОТНВ лабораторная работа\_1.exe»

Программа предназначена для расчета термодинамических характеристик реакций типа:



при любой температуре.

Программа составлена с использованием электронной таблицы Excel.

Особенностью электронной таблицы является то, что каждая ячейка таблицы

имеет свое обозначение (по горизонтали нумеруется буквами, а по вертикали – цифрами), например, А1, В6, Н35 и т.д. Каждое перемещение курсора заставляет маркер перепрыгивать в соответствующие клетки таблицы. Обозначение клетки стоит в левом верхнем углу в отдельной ячейке.

Ячейки таблицы могут иметь различные размеры и в них можно записывать текстовую и числовую информацию. Кроме того, таблица обладает вычислительными возможностями: в любую ячейку можно записать математическое выражение, сложную формулу и даже программу расчета. Результаты расчета будут вычислены в ячейке.

В данной программе в ячейки А10 и А11 вводят химические формулы исходных реагентов, а в ячейки А14 и А15 – продуктов реакции.

В ячейки (В10 – Н10) и (В11 – Н11) вносят справочные данные исходных реагентов в соответствии с шапкой таблицы, в ячейки (В14 – Н14) и (В15 – Н15) – продуктов реакции.

#### **Формулы, записанные в ячейках:**

В18 – Изменение числа молей в результате протекания реакции.

С18 – Расчет теплового эффекта реакции (изменения энтальпии) при стандартных условиях( уравнение 1.6).

Д18 – Расчет изменения энтропии при стандартных условиях.

(Е18 – Н18) – Расчет коэффициентов изобарной теплоемкости для химической реакции( $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ ).

С19 – Расчет изменения энергии Гиббса реакции при стандартных условиях.

Е21 – Заданное значение Т в К.

Д23 – Вычисляется температура в градусах С.

Е25 – Расчет теплового эффекта химической реакции (изменения энтальпии) при температуре Т, К (уравнение 1.13).

Е26 – Расчет изменения энтропии при протекании реакции при температуре Т, К (уравнение 1.21).

Е27 – Расчет изменения энергии Гиббса реакции при Т, К (уравнение 1.35).

Е28 – Расчет термодинамической константы равновесия.

Е29 – Константа равновесия  $\ln K_p^0$ .

Е30 – Константа равновесия  $K_p^0$ .

## 1.4 Контрольные вопросы

1. Понятия, термины и величины в химической термодинамике: система, окружающая среда, состояние системы, параметры состояния системы (интенсивные и экстенсивные), термодинамический процесс, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые процессы, химическая реакция.
2. Первое начало термодинамики – сохранение энергии. Тепловой эффект.
3. Термохимические уравнения. Закон Гесса.
4. Расчёт теплового эффекта по теплотам образования и теплотам сгорания исходных веществ.
5. Теплоёмкость. Связь теплоёмкости с термодинамическими функциями.
6. Зависимость теплоёмкости от температуры, истинная и средняя теплоёмкость.
7. Зависимость теплового эффекта от температуры.
8. Второе начало термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
9. Второй и третий законы термодинамики.
10. Энтропия. Абсолютная и стандартная энтропия.
11. Изменение энтропии при фазовых превращениях и в химических реакциях.
12. Зависимость энтропии от температуры. Условия равновесия изолированных систем.
13. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направления процесса и равновесия в закрытых системах.
14. Расчёт изменения энергии Гиббса химических реакций.
15. Химический потенциал. Определение. Физический смысл химического потенциала.
16. Условия самопроизвольного протекания реакций (открытых систем). Химический потенциал идеального и реального газа.

## Лабораторная работа 2. Определение константы равновесия $K_c$ реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом

Приобретаемые компетенции ООП при изучении материала предлагаемого раздела – ОК-1, ОК-7, ПК-8. В результате освоения материала бакалавр будет: обладать культурой мышления, способностью к обобщению, готов к анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения; стремиться к саморазвитию, повышению своей квалификации и мастерства, способности приобретать новые знания в области техники и технологии, естественных наук; составлению математических моделей типовых профессиональных задач, нахождению способов их решения и интерпретированию профессионального (физического) смысла полученного математического результата.

- Цель:**
1. Экспериментальное определение равновесной степени превращения  $x^*$  и константы равновесия  $K_c$  реакции этерификации между уксусной кислотой и этанолом.
  2. Расчет  $x^*$  и  $K_c$  на основе термодинамических данных и сравнение их с экспериментальными значениями.

### Оборудование и реактивы:

- Колба мерная с пробкой – 100 см<sup>3</sup>.
- Пипетки – 5, 10, 25 см<sup>3</sup>.
- Бюретка для титрования.
- Этанол.
- Уксусная кислота.
- Этилацетат.
- HCl.
- Вода дистиллированная.
- Стандартный раствор NaOH.
- Фенолфталеин.

## 2.1 Теоретические основы

### Химическое равновесие реакций, протекающих в растворах

При наступлении химического равновесия число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях.

Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет важное практическое значение.

### Реакции в идеальном растворе

**Идеальным** считают раствор, для каждого из компонентов которого выполняется закон Рауля:

$$p_i = p_i^{\circ} x_i, \quad (2.1)$$

где  $p_i$ ,  $p_i^{\circ}$  – давление насыщенного пара компонента  $i$  над раствором и чистым компонентом соответственно;

$x_i$  – мольная доля компонента  $i$  в жидкой фазе.

Предполагается также, что для газовой фазы справедливы законы идеального газа. При рассмотрении равновесия реакции в идеальном растворе пользуются константами равновесия  $K_x$ ,  $K_m$ ,  $K_c$ , выраженными соответственно через молярные доли компонентов  $x_i$ , моляльность  $m_i$  и молярность  $c_i$ .

Рассмотрим реакцию, протекающую в жидкой фазе:



Для вывода соотношения между концентрациями компонентов в равновесной смеси воспользуемся общим условием равновесия через химические потенциалы. При  $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_B dn_B + \mu_D dn_D - \mu_A dn_A - \mu_E dn_E, \quad (2.3)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал  $i$ -го компонента;

$dn_A$  и  $dn_E$  пишем с отрицательным знаком, т. к. исходные вещества расхо-

дуются.

Вещества А, Е, В, D реагируют пропорционально стехиометрическим коэффициентам.

$$-\frac{dn_A}{v_A} = -\frac{dn_E}{v_E} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_D}{v_D} = d\lambda \quad (2.4)$$

Изменение  $\lambda$  (ее называют химической переменной) определяет долю любого компонента от стехиометрического количества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате ее. До начала реакции  $\lambda = 0$ , после превращения стехиометрических количеств  $\lambda = 1$ . Величины  $dn_A$ ,  $dn_B$ ,  $dn_D$  и  $d\lambda$  можно заменить на  $v_A \cdot \Delta\lambda$ ,  $v_E \cdot \Delta\lambda$ ,  $v_B \cdot \Delta\lambda$ ,  $v_D \cdot \Delta\lambda$ . Подставив эти значения в уравнение (2.3) и разделив обе части этого выражения на  $d\lambda$ , получим:

$$\Delta_r G = (dG/d\lambda)_{P,T} = v_B \mu_B + v_D \mu_D - v_A \mu_A - v_E \mu_E = \sum v_i \mu_i, \quad (2.5)$$

где  $\Delta_r G$  — энергия Гиббса химической реакции при  $\lambda = 1$ .

Зависимость химического потенциала  $\mu_i$  компонента  $i$  в идеальном растворе от молярной доли этого компонента в растворе выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad (2.6)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал чистого  $i$ -го компонента ( $x = 1$ ).

Подставляя уравнение (2.6) в уравнение (2.5), получим:

$$\Delta_r G = v_B \mu_B^* + v_D \mu_D^* - v_A \mu_A^* - v_E \mu_E^* + RT \ln((x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D}) / (x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E})) \quad (2.7)$$

Если представить, что в системе наступило равновесие, то  $\Delta_r G = 0$ , а (2.7) превращается в равенство:

$$v_B \mu_B^* + v_D \mu_D^* - v_A \mu_A^* - v_E \mu_E^* = -RT \ln K_x \quad (2.8)$$

Подставляя это значение в (7), получим:

$$\Delta_r G = RT( \ln( x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E} ) - \ln K_x ) \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) является уравнением **изотермы химической реакции**

Чтобы самопроизвольно осуществлялась прямая реакция, изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным, а это возможно при условии:

$$\ln( x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E} ) < \ln K_x.$$

Если  $\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) > \ln K_x$ , то самопроизвольно пойдет обратная реакция.

**При установлении равновесия  $\ln(x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) = \ln K_x$**

Таким образом, константы равновесия реакции в идеальном растворе выражаются уравнениями :

$$\begin{aligned} K_x &= (x_B^{v_B} \cdot x_D^{v_D} / x_A^{v_A} \cdot x_E^{v_E}) ; \\ K_m &= (m_B^{v_B} \cdot m_D^{v_D} / m_A^{v_A} \cdot m_E^{v_E}) ; \\ K_C &= (C_B^{v_B} \cdot C_D^{v_D} / C_A^{v_A} \cdot C_E^{v_E}) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

При этом  $x_i = m_i / \sum m_i = C_i / \sum C_i$

$$\sum m_i = m_A + m_E + m_B + m_D + 1000/M_o \quad (2.11)$$

$$\sum C_i = C_A + C_E + C_B + C_D + 1000/M_o (1000\rho - \sum C_i M_i),$$

где  $\rho$  — плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;

$M_i$  — молекулярные массы реагентов;

$M_o$  — молекулярная масса растворителя.

Учитывая (2.11), можно представить соотношение констант равновесия:

$$K_x = K_m / (\sum m_i)^{\Delta v} = K_C / (\sum C_i)^{\Delta v} . \quad (2.12)$$

### Расчеты термодинамических параметров реакции

Расчет теплот, констант равновесия, равновесных составов для реакций в растворах можно выполнять, используя приводимые в стандартных термодинамических таблицах термодинамические величины для реагирующих веществ как в жидком, так и в газообразном состоянии.

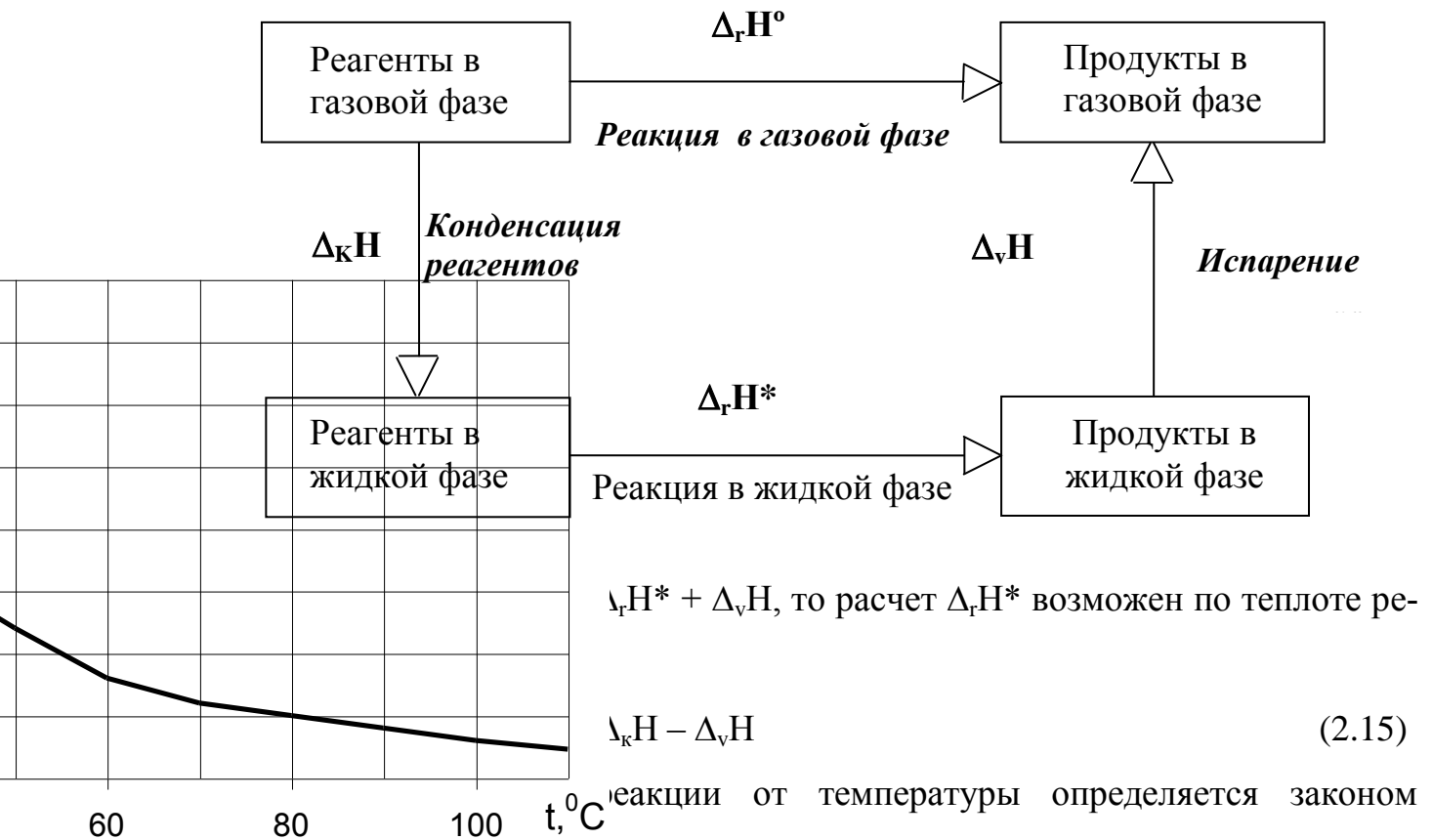
**А. Расчет теплоты реакции** выполняется на основе закона Гесса по теплотам образования ( $\Delta_f H^0$ ) или теплотам сгорания ( $\Delta_c H^0$ ) компонентов в жидкой фазе.

$$\Delta_r H^0 = \sum [v_i \Delta_f H^0 (\text{продуктов})] - \sum [v_i \Delta_f H^0 (\text{реагентов})]$$

или

$$\Delta_r H^0 = \sum [v_i \Delta_c H^0 (\text{реагентов})] - \sum [v_i \Delta_c H^0 (\text{продуктов})] . \quad (2.14)$$

Теплоту реакции в жидкой фазе  $\Delta_r H^0$  можно рассчитать и по теплоте той же газовой реакции на основе схемы для изобарно-изотермического процесса:



$$\Delta_r H^0_{(T)} = \Delta_r H^0_{(298 \text{ К})} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.16)$$

Давление практически не влияет на теплоту реакции в жидкой фазе.

**В. Расчет изменения энергии Гиббса** можно выполнять для превращения стехиометрических количеств компонентов по уравнению, справедливому для любых фаз:

$$\Delta_r G^{\text{ж}} = \sum [ \nu_i \mu_i^{\text{ж}} (\text{продуктов}) ] - \sum [ \nu_i \mu_i^{\text{ж}} (\text{реагентов}) ]. \quad (2.17)$$

**Стандартной энергией Гиббса** химической реакции в идеальном и неидеальном растворах называется энергия Гиббса при стандартном состоянии раствора, за который (второе стандартное состояние раствора) принимают гипотетический раствор со свойствами предельно разбавленного раствора и с концентрацией всех реагентов, равной 1.

Если реакция проводится в “большой” системе (концентрации компонентов при реагировании небольших количеств веществ практически не изменяются), и



система находится в равновесии (бесконечно медленная реакция), то устанавливается фазовое равновесие, при котором химический потенциал компонента в жидкой ( $\mu_i^{\text{ж}}$ ) и паровой ( $\mu_i$ ) фазах одинаков:

$$\mu_i^{\text{ж}} = \mu_i.$$

Значит изменение энергии Гиббса для превращения стехиометрических количеств веществ в жидкой ( $\Delta_r G^*$ ) и паровой (газовой) фазах ( $\Delta_r G$ ) одинаково:

$$\Delta_r G^{\text{ж}} = \Delta_r G$$

## 2.2 Экспериментальная часть

2.1. Приготовить смесь в соответствии с заданным вариантом по табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Варианты заданий и исходные данные

Вариант №	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			CH <sub>3</sub> COOH			$\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$	HCl см <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O моль
	см <sup>3</sup>	m <sub>с1</sub> , г	n <sub>1</sub> , моль	см <sup>3</sup>	m <sub>к1</sub> , г	N <sub>2</sub> , моль			
1	3			4				0,4	
2	4			4				0,4	
3	4			3				0,4	
4	5			3				0,4	
5	3			5				0,4	
6	2			4				0,4	
7	4			2				0,4	
8	4			3				0,4	
9	5			5				0,4	
10	3			5				0,4	

2.2. Рассчитать количество молей этанола и уксусной кислоты в исходной смеси и заполнить таблицу 2.1 (Используя значения плотности и концентраций веществ – взять у преподавателя).

$$\rho_{\text{HCl}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{HCl}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

$$\rho_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

$$\rho_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \text{_____ г / см}^3 \quad C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \text{_____ \% (масс.)}$$

2.3. Приготовленные смеси оставить на неделю или более в термостате.

2.4. На следующем занятии реакционную смесь перенести в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, довести дистиллированной водой до метки и анализировать по методической инструкции № 1 (Приложение 1).

Результаты титрования записать в таблицу 2.2.

### 2.3 Задания

- 3.1. По результатам исследований рассчитать константу равновесия  $K_{\text{эксп}}$  и  $X^*$ .
- 3.2. По термодинамическим данным при температуре опыта рассчитать теоретическую константу равновесия  $K_{\text{теор}}$  и сравнить ее с  $K_{\text{эксп}}$ .
- 3.3. Построить зависимость  $K_{\text{эксп}}$  от соотношения  $n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} : n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ .
- 3.4. Обосновать полученные результаты.

### 2.4 Техника безопасности

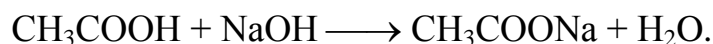
- 4.1. К работе допускаются лица, прошедшие инструктаж по правилам работы в химической лаборатории.
- 4.2. Работы с кислотами и щелочами необходимо проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции с использованием средств индивидуальной защиты.
- 4.3. Все операции по проведению анализа выполняют в полном соответствии с основными правилами безопасности работы в химической лаборатории. Средства индивидуальной защиты – халат, резиновые перчатки.
- 4.4. При окончании работы используемую посуду тщательно вымыть, рабочее место убрать.
- 4.5. Отключить вентиляцию.

### 2.5 Контрольные вопросы

- 5.1. Закон Рауля для идеальных растворов.
- 5.2. Химический потенциал. Основные понятия. Зависимость химического потенциала от концентрации компонента.
- 5.3. Изотерма химической реакции. Условия самопроизвольного протекания жидкофазных реакций.
- 5.4. Связь констант равновесия, выраженных через концентрации, молярные доли.
- 5.5. Расчет теплоты реакций, протекающих в газовой фазе.

**МЕТОДИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ**  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**  
**ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*1. Метод измерения.* Титриметрический метод измерения основан на нейтрализации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  раствором щелочи в присутствии фенолфталеина



*2. Средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы:*

- Бюретка 3-2-25-0.1 по ГОСТ 20292 -74Е.
- Пипетки по ГОСТ 1770-74Е.
- Колба КН-2-250-34Г25336 - 62Е ×С по ГОСТ 25336 - 62Е.
- Капельница 3-7.11 ×С по 25336 - 83Е.
- Термометр 2-Б по ГОСТ 215-73Е, допускаемая погрешность 1°С.
- Фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850-72, 1%-ный спиртовой раствор.
- Натрия гидроксид по ГОСТ 4328-77.
- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-74.

*3. Выполнение работы.*

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают 20 - 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Пипеткой ( предварительно ополоснув ее анализируемой реакционной смесью) вносят 5 - 10 см<sup>3</sup> анализируемой реакционной смеси, добавляют 2 - 3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH концентрации  $C(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup> до розового окрашивания.

*4. Вычисление результатов измерения.*

Массу уксусной кислоты в реакционной смеси (г) вычисляют по формуле:

$$m_{\text{к2}} = 0.006 \nu_1 R_1 \nu_2 / \nu_a,$$

где:  $T_{\text{NaOH/CH}_3\text{COOH}} = 0.006 \text{ г/см}^3 =$  масса  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , оттитровываемая 1 см<sup>3</sup> NaOH с  $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ моль/ дм}^3$ .

$\nu_1$  - объем раствора NaOH с  $C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ моль/ дм}^3$ , израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>.

$R_1$  - поправочный коэффициент к молярной концентрации NaOH.

$\nu_2$  - объем разбавления, см<sup>3</sup>.

$\nu_a$  - объем пробы, см<sup>3</sup>.

Таблица 2.2 - Результаты анализа равновесного раствора

NaOH	CH <sub>3</sub> COOH				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH				C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCH <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> O		
V <sub>1</sub> , см <sup>3</sup>	m <sub>к<sub>2</sub></sub> ,	C <sub>к<sub>2</sub></sub> ,	C' <sub>к<sub>2</sub></sub> ,	m <sub>к<sub>3</sub></sub> ,	m <sub>с<sub>3</sub></sub> ,	m <sub>с<sub>2</sub></sub> ,	C <sub>с<sub>2</sub></sub> ,	C' <sub>с<sub>2</sub></sub> ,	m <sub>э</sub> ,	C <sub>э</sub> ,	C' <sub>э</sub> ,	m <sub>в</sub> ,	C <sub>в</sub> ,	C' <sub>в</sub> ,
	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	г	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$	г	$\frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{дм}^3}$

V<sub>1</sub> – объем NaOH, пошедший на титрование пробы.

m<sub>к<sub>2</sub></sub>, m<sub>с<sub>2</sub></sub> – масса CH<sub>3</sub>COOH и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, не пошедшая на реакцию.

C<sub>к<sub>2</sub></sub>, C'<sub>к<sub>2</sub></sub> – концентрация CH<sub>3</sub>COOH в реакционной смеси.

m<sub>к<sub>3</sub></sub>, m<sub>с<sub>3</sub></sub> – масса CH<sub>3</sub>COOH и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, пошедшая на реакцию этерификации.

C<sub>с<sub>2</sub></sub>, C'<sub>с<sub>2</sub></sub> – концентрация спирта в реакционной смеси.

m<sub>э</sub>, m<sub>в</sub> – масса уксусно-этилового эфира и воды реакционной смеси.

C<sub>э</sub>, C'<sub>э</sub> – концентрация уксусно-этилового эфира в реакционной смеси.

C<sub>в</sub>, C'<sub>в</sub> – концентрация воды в реакционной смеси.

### Лабораторная работа 3. Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода

- Цель работы:**
1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода.
  2. Рассчитать константу скорости реакции каталитического разложения пероксида водорода.
  3. Определить кинетический порядок реакции разложения пероксида водорода.

Исследуемая реакция:



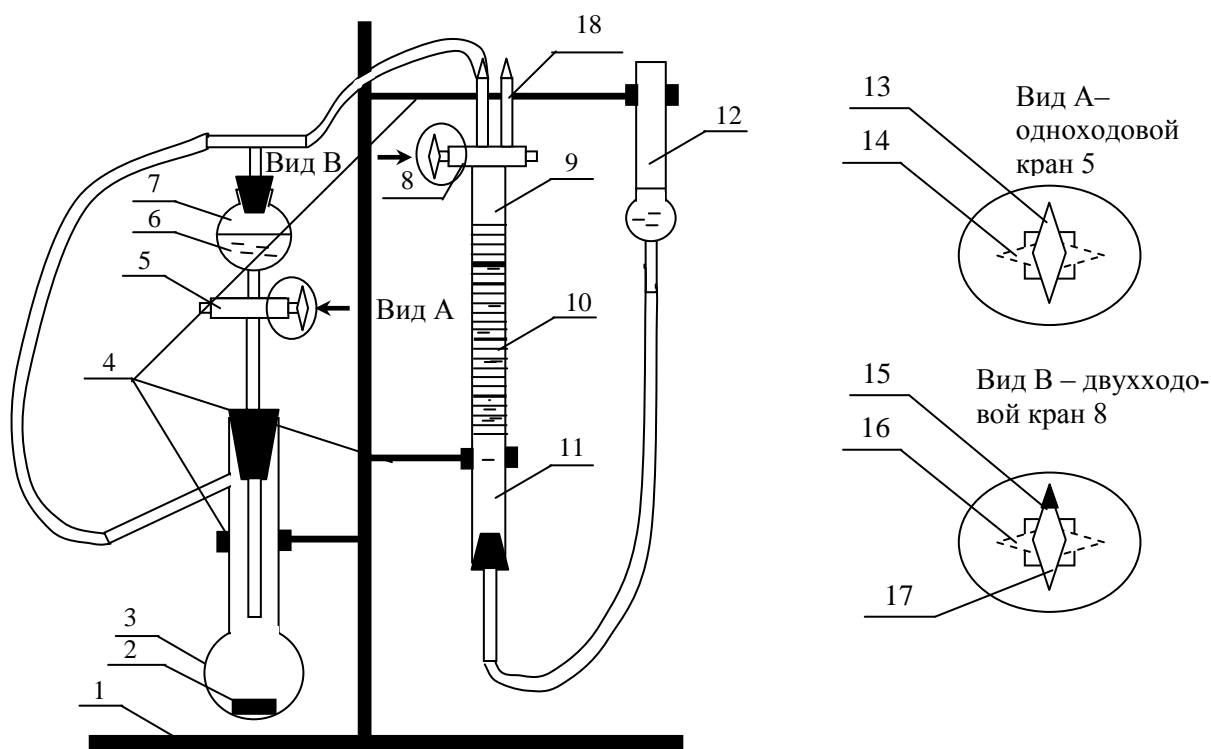
#### Оборудование. Материалы

- 1 Весы технические ВТЛК – 500.
- 2 Колба Вюрца объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 3 Воронка капельная объемом 100 см<sup>3</sup>.
- 4 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см<sup>3</sup>.
- 5 Склеянная уравнивающая.
- 6 Раствор пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с концентрацией  $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$ .
- 7 Оксид марганца (IV) MnO<sub>2</sub> (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 8 Секундомер.
- 9 Фильтры бумажные.
- 10 Воронка.
- 11 Груша резиновая размер №1.
- 12 Вода дистиллированная.

#### Подготовка лабораторной установки к работе

- 1 На технических весах взвесить навеску катализатора MnO<sub>2</sub> массой 0,1 г на фильтре и поместить ее в колбу Вюрца.
- 2 Собрать каталитическую установку по схеме на (рисунок 5.1).
- 3 Перевести кран 5 в положение 14 «закрыто».

4 В капельную воронку каталитической установки залить  $50\text{см}^3$  раствора пероксида водорода (отбирать мерной пипеткой) с концентрацией  $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1,0\%$ .



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью  $50\text{ см}^3$ ; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнивательная; 18 – свободный носик бюретки;  
 Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;  
 Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 5.1 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

5 Проверить установку на герметичность. Для чего:

5.1 Соединить бюретку 9 с атмосферой, переводом крана 8 в положение 17. При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

5.2 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки 18 и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке 9 понизится, а в уравнивательной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления  $35\text{ см}^3$ .

5.3 После чего изолировать бюретку от атмосферы поворотом двухходового крана 8 в положение 15. При этом бюретка 9 соединится с реакционной колбой 3, уровень воды в бюретке несколько повысится из-за более низкого давления в системе.

5.4 При герметичности системы уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут. В противном случае необходимо проверить все соединения и добиться герметичности.

### **Измерение скорости каталитического разложения пероксида водорода**

6 Убедившись в герметичности установки, соединить бюретку 9 с атмосферой, поворотом двухходового крана 8 в положение 17.

7 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения ( $50 \text{ см}^3$ ) уровня воды в бюретке 10, уравнивательную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

8 Поворотом крана 8 в положение 15 соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня воды в бюретке из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой (положение крана 17), а затем с реакционной колбой (положение крана 15). Операцию повторять до тех пор, пока в бюретке, соединенной с системой, не установится значение уровня воды равное  $50 \text{ см}^3$  (шкала 10).

9 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

10 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести весь объем раствора пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

**Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.**

11 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 поворотом в положение 14.

12 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9. При этом выделяющийся при разложении пероксида водорода газообразный кислород должен понижать уровень воды в бюретке 9.

13 Отмечать уровень жидкости в бюретке 9 по шкале 10 через каждые 30 секунд в течение первых двух минут, а далее через одну минуту (по секундомеру) до окончания эксперимента. Результаты измерений занести в таблицу 9.7.

*Таблица 5.1 – Экспериментальные данные*

Время $\tau$ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки $V_b$ , см <sup>3</sup>	50								
Объем газа $V_r(O_2)=50-V_b$ , см <sup>3</sup>	0								
Стандартный объем $V_r^0(O_2)$									

14 Эксперимент считать законченным после получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке 9  $V_{const}$ .

### **Обработка экспериментальных данных**

1 Привести объем выделившегося кислорода  $V_r(O_2)$  к стандартным условиям по формуле:

$$V_r^0 = \frac{P \cdot V_r(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

2 По экспериментальным данным, представленным в таблице 9.7, рассчитать константы скорости реакции разложения пероксида водорода по основным кинетическим уравнениям различных порядков (2, 3, 4):

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_r^0},$$



$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} - \frac{1}{V_{\infty}} \right),$$

$$K^{n=3} = \frac{1}{2\tau} \left[ \frac{1}{(V_{\infty} - V_{\Gamma}^0)^2} - \frac{1}{(V_{\infty})^2} \right],$$

где  $V_{\infty} = 50 - V_{const}$ , см<sup>3</sup>.

3 По результатам расчета выбрать порядок реакции (n=1; 2; 3), при котором константа скорости реакции K показывает наименьший разброс значений.

4 Построить графические зависимости для исследуемой реакции различных порядков в координатах:

$$n = 1: \quad \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 2: \quad \frac{1}{V_{\infty} - V_{\Gamma}^0} = f(\tau)$$

$$n = 3: \quad \frac{1}{(V_{\infty} - V_{\Gamma}^0)^2} = f(\tau)$$

5 Установить порядок реакции разложения пероксида водорода сравнением результатов расчетных данных по п. 2 и графических зависимостей по п. 4.

6 Реакции разложения пероксида водорода присваивается порядок, при котором расчетные по п.2 значения K скорости химической реакции имеют наименьший разброс и прямолинейную графическую зависимость в указанных по п. 4 координатах.

7 Рассчитать среднее значение  $\bar{K}$  скорости реакции разложения пероксида водорода для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i},$$

где  $n_i$  – число рассчитанных значений K скорости реакции.

*Таблица 5.2 – Данные для определения константы скорости каталитической*

*реакции*

№	Константа скорости		
	n=1	n=2	n=3
1			
2			
3			
$\bar{K}$			

8 Сделать вывод о проделанной работе.

На основании установленных величин периодов полураспада  $\tau_{1/2}$  сделать вывод об массы катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода.

**Вопросы для обсуждения**

- 1 Катализ. Определение. Виды катализа.
- 2 Катализатор. Определение.
- 3 Классификация катализаторов.
- 4 Принцип каталитического действия.
- 5 Активированный комплекс.
- 6 Энергетическая диаграмма каталитической реакции.
- 7 Энергия активации каталитической реакции.
- 8 Экспериментальное определение энергии активации каталитической реакции.
- 9 Гомогенный катализ. Его виды.
- 10 Гетерогенный катализ.
- 11 Стадии гетерогенного каталитического процесса.
- 12 Основные теории гетерогенного катализа.
- 13 Мультиплетная теория А.А. Баландина.
- 14 Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева.
- 15 Статическая теория С.З. Рогинского.

- 16 Электронная теория катализа Ф.Ф. Волькенштейна.
- 17 Радикальная теория Н.Н. Семенова и В.В. Воеводского.
- 18 Факторы, влияющие на активность катализаторов гетерогенного катализа.
- 19 Пористая структура катализаторов.
- 20 Классификация пористых тел.
- 21 Пористость катализатора.
- 22 Экспериментальные методы определения пористости катализаторов.
- 23 Основные потребительские характеристики катализаторов.
- 24 Промоторы катализаторов.
- 25 Катализаторы на носителях.

## **Лабораторная работа 4. Гетерогенные равновесия «жидкость $\Leftrightarrow$ твёрдое» в двухкомпонентных системах**

### **Цель работы:**

1. Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы системы дифениламин - нафталин.
2. Построение диаграммы плавкости бинарной системы системы дифениламин - нафталин.

Изложены краткие теоретические основы гетерогенных равновесий «жидкость  $\Leftrightarrow$  твёрдое» в бинарных системах. Рассмотрены теоретические основы термического анализа, изучающего зависимость температур плавления или кристаллизации изучаемой системы от её состава, широко используемый при теоретических исследованиях

В лабораторной работе студенты осваивают визуальный метод и метод построения кривых охлаждения, для последующего определения температур фазовых переходов. По экспериментальным данным студенты учатся способам построения диаграммы плавкости бинарной системы.

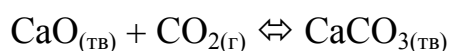
- Цель работы**
- 1 Экспериментальное определение температуры кристаллизации смесей различного состава изучаемой бинарной системы.
  - 2 Построение диаграммы плавкости бинарной системы.

### **Теоретические основы**

#### ***Гетерогенные системы***

Гетерогенными системами называются системы, в которых однородные части отделены друг от друга поверхностью раздела. Примерами таких систем явля-

ются, например, вода – лед, жидкость – пар. При рассмотрении гетерогенных систем пользуются понятиями: число фаз  $\Phi$ , число компонентов  $K$ , число степеней свободы  $S$ . **Фазой** называется однородная во всех точках по химическому составу и физическим свойствам часть системы, отделенная от других гомогенных частей системы поверхностью раздела. Наличие поверхности раздела является необходимым, но недостаточным признаком фазы. **Числом независимых компонентов в системе** называется наименьшее число индивидуальных веществ, при помощи которых можно определить состав каждой фазы в отдельности. В химической системе понятия «вещество» и «компонент» не идентичны. Если между компонентами протекают химические реакции, тогда число компонентов сокращается на число протекающих реакций. Иначе говоря, число компонентов химической системы равно числу веществ, содержащихся в системе, за вычетом числа реакций, идущих между ними. Так, например, система



характеризуется любыми двумя компонентами из трёх. **Числом степеней свободы системы** называется число термодинамических параметров (температура, давление и концентрация), определяющих ее состояние, которое можно произвольно менять в определенных пределах без изменения числа фаз.

### **Правило фаз**

Общим законом для описания гетерогенных систем, находящихся в состоянии равновесия, является закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса). Правило фаз Гиббса устанавливает математическую зависимость между числом степеней свободы  $S$ , числом компонентов  $K$  и числом фаз  $\Phi$  в данной равновесной системе:

$$S = K - \Phi + 2. \quad (6.1)$$

Число 2 указывает на возможность изменения в системе двух параметров – температуры и давления. Для конденсированных систем, у которых давление пара постоянное, уравнение (1) принимает вид:

$$S = K - \Phi + 1. \quad (6.2)$$

Правило фаз широко используется в методах физико-химического анализа, который устанавливает зависимость между изучаемым физическим свойством и составом системы.

### *Термический анализ*

Раздел физико-химического анализа, изучающий зависимость температуры кристаллизации или плавления исследуемой системы от её состава, называется термическим анализом. Физико-химический метод исследования впервые был предложен М.В. Ломоносовым. Большой вклад в развитие физико-химического анализа внёс выдающийся русский учёный Н.С. Курнаков – основоположник современного физико-химического анализа как самостоятельной науки. Физико-химический анализ широко используется при теоретических исследованиях и в промышленности для решения практических задач. Результаты термического анализа оформляются в виде диаграмм плавкости, которые отражают в системе координат состав – температура процесс кристаллизации бинарной системы А – В. По диаграммам можно судить о наличии тех или других фаз, их числе, температуре кристаллизации смеси определённого состава и т. д. Существует две основные методики термического анализа: 1) метод построения кривых время – температура, применяемый как для прозрачных, так и для непрозрачных систем; 2) визуально-политермический метод, применяемый для солевых прозрачных систем. Метод построения кривых время – температура является универсальным и может использоваться при любых температурах. В этом методе используется то положение, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура расплава реагирующих веществ падает с постоянной скоростью. Появление кристаллов в расплаве и переход одной кристаллической модификации в другую сопровождается выделением теплоты, вследствие чего падение температуры замедляется. Таким образом, всякий излом на кривой охлаждения указывает на начало некоторого превращения. По визуально-политермическому методу производят медленное охлаждение прозрачного расплава известной концентрации и отмечают температуру, при которой появляются

ся первые заметные на глаз кристаллы, а при нагревании отмечают температуру, при которой исчезают кристаллы. По данным серии опытов с различными концентрациями строят диаграммы плавкости, показывающие зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава.

### *Диаграмма состояния*

Графическое выражение зависимости между значениями переменных – температура, давление, концентрация, – определяющих состояние системы, называется диаграммой состояния.

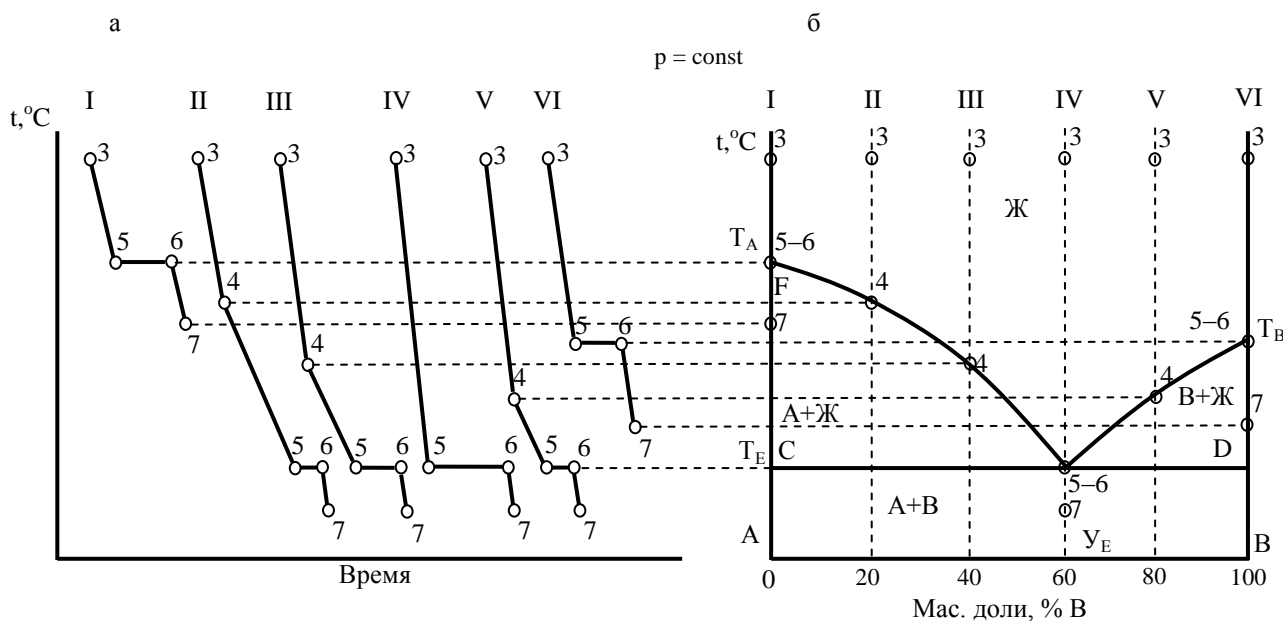


Рисунок 6.1 – Построение по кривым охлаждения диаграмм плавкости бинарной системы

На рисунке 6.1 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа. На рисунке 6.1 а, представлены кривые охлаждения расплавов различного состава, на основе которых строится диаграмма состояния (рисунок 6.1 б).

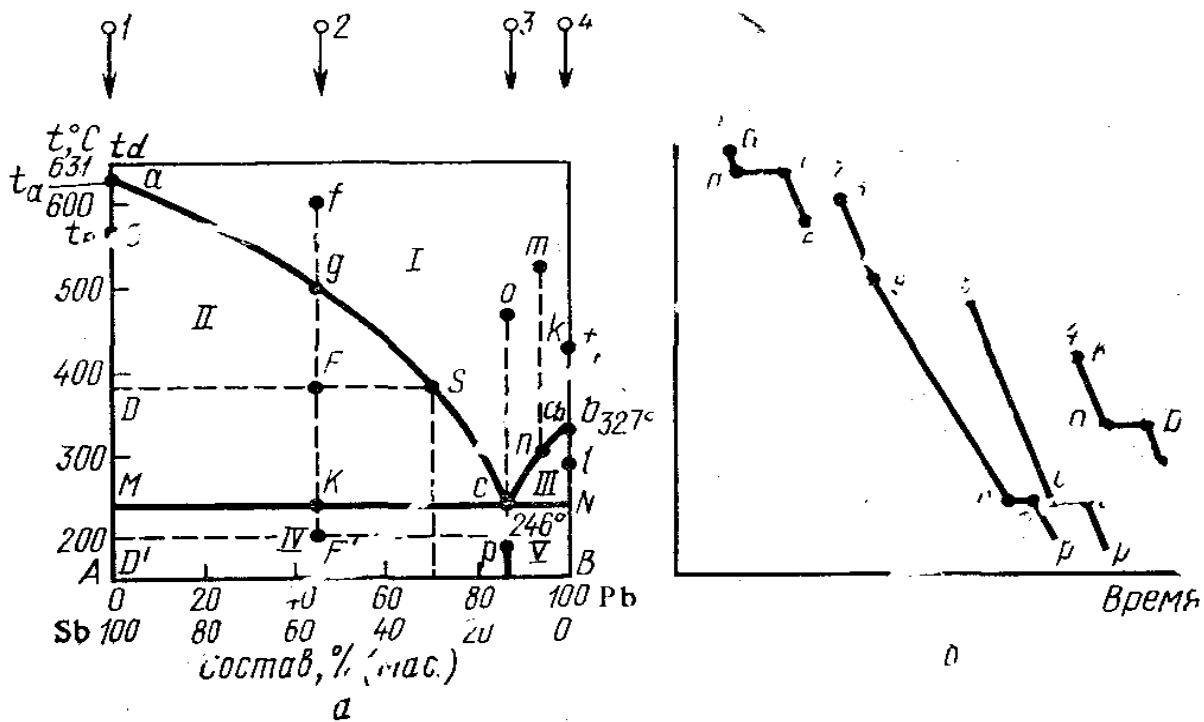
Чтобы иметь представление о термическом анализе, рассмотрим типичные диаграммы плавкости бинарных сплавов, которые построены на основе кривых охлаждения.

*Система, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях*

На рисунке 6.2, *a* представлена диаграмма состояния Sb – Pb. По оси абсцисс отложен состав расплава этих веществ.

Точка *A* соответствует 100% Sb, точка *B* – 100% Pb. Точки *a* и *b* отвечают температурам кристаллизации и плавления чистых сурьмы и свинца. Если чистую сурьму нагреть выше температуры её плавления (точка  $t_d$ ), а затем дать ей самостоятельно охладиться, наблюдая за показаниями термометра через определённые промежутки времени, то при равномерном охлаждении изменение температуры во времени на участке *ad* будет прямолинейным (рисунок 68.2). Когда температура упадет до точки кристаллизации сурьмы (точка *a*), начнется процесс кристаллизации с выделением теплоты, которая компенсирует потери теплоты в окружающую среду, и процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре. После затвердевания происходит дальнейшее охлаждение кристаллической фазы. Рассмотрим процесс кристаллизации чистого металла Sb с точки зрения правила фаз. На участке *ad* при охлаждении одной жидкой фазы число степеней свободы  $C = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$ . Это означает возможность произвольного изменения температуры при сохранении одной фазы. В точке *a* начинается кристаллизация, и теперь при наличии двух фаз число степеней свободы  $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ , т. е. система невариантна – температура должна быть постоянной, пока имеется две фазы (участок *aa* на рисунке 6.2, *б*).





*a* – диаграмма состояния; I – область жидкого расплава обоих веществ; II – кристаллы Sb + жидкий расплав обоих веществ; III – кристаллы Pb + жидкий расплав обоих веществ; IV – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Sb; V – твердый эвтектический состав с избытком кристаллов Pb; б – кривые охлаждения чистых компонентов и их смесей

Рисунок 6.2 – Диаграмма состояния бинарной системы Pb–Sb

Когда кристаллизация завершится, исчезнет жидкая фаза и снова появится одна степень свободы ( $C = 1 - 1 + 1 = 1$ ). На участке *ae* происходит дальнейшее охлаждение кристаллов сурьмы. При добавлении к сурьме свинца температура кристаллизации сурьмы из расплава в соответствии с законом Рауля будет понижаться. Если нагреть сплав, например, содержащий 50% Sb и 50% Pb, выше температуры его плавления (например, до точки *f*, рисунок 2, а), а затем начать охлаждать, то участок *fg* будет характеризовать охлаждение жидкого расплава бинарной системы. Число степеней свободы на этом участке  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$ , т.е. можно произвольно менять два параметра – температуру и состав, сохраняя существование одной жидкой фазы. Область I, ограниченная двумя ординатами и линиями *ac* и *cb*, называемыми линиями ликвидуса (от лат. liquidus – жидкий), обладает двумя степенями свободы. Точка *g* на ли-

нии ликвидуса соответствует предельному охлаждению расплава. Малейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов сурьмы и обогащение расплава свинцом. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка системы  $g$  перемещается вниз по температурной вертикали до точки  $F$  и начинается поли-термическая кристаллизация сурьмы, сопровождающаяся изменением состава расплава. На диаграмме кроме фигуративной точки системы появляются фигуративные точки жидкой  $S$  и твёрдой  $D$  фаз. Первая изображает состав расплава, концентрация которого меняется по кривой  $gS$ , фигуративная точка твёрдой фазы – по вертикали  $DA$ , отвечающей 100% сурьмы. Для количественных графо-аналитических расчётов по диаграмме важно, что фигуративные точки системы и её составных частей расположены на одной температурной горизонтали  $DS$ , называемой **коннодой**. Из диаграммы видно, что процесс кристаллизации сурьмы из расплава отличается от кристаллизации чистой сурьмы тем, что происходит при непрерывном изменении температуры и состава расплава. Число фаз здесь равно двум (расплав и кристаллы сурьмы), поэтому  $C = 2 - 2 + 1 = 1$  и произвольно можно менять только один параметр: температуру или состав. Аналогично протекают процессы в случае кристаллизации чистого свинца и кристаллизации его из расплавов, содержащих добавки сурьмы (кривая  $nC$ ). В точке  $C$  пересечения кривых кристаллизации сурьмы и свинца, называемой **эвтектической**, происходит одновременная кристаллизация сурьмы и свинца. Состав, отвечающий точке  $C$ , называется эвтектическим или просто эвтектикой. Эвтектическая температура – самая низкая температура кристаллизации расплава. В эвтектической точке одновременно существуют три фазы: расплав, кристаллы сурьмы и свинца. Число степеней свободы здесь  $C = K - \Phi + 1 = 2 + 1 - 3 = 0$ . Система нонвариантна. Это значит, что пока существуют три фазы, ни температура, ни состав не могут быть произвольно изменены, т.е. кристаллизация расплава эвтектического состава происходит при постоянной температуре и постоянном составе. Итак, всё поле диаграммы состояния  $Sb - Pb$  имеет пять областей:

область I – содержит расплав двух металлов;

область II – кристаллы сурьмы и расплав;

область III – кристаллы свинца и расплав двух металлов;

область IV – эвтектику и сурьму;

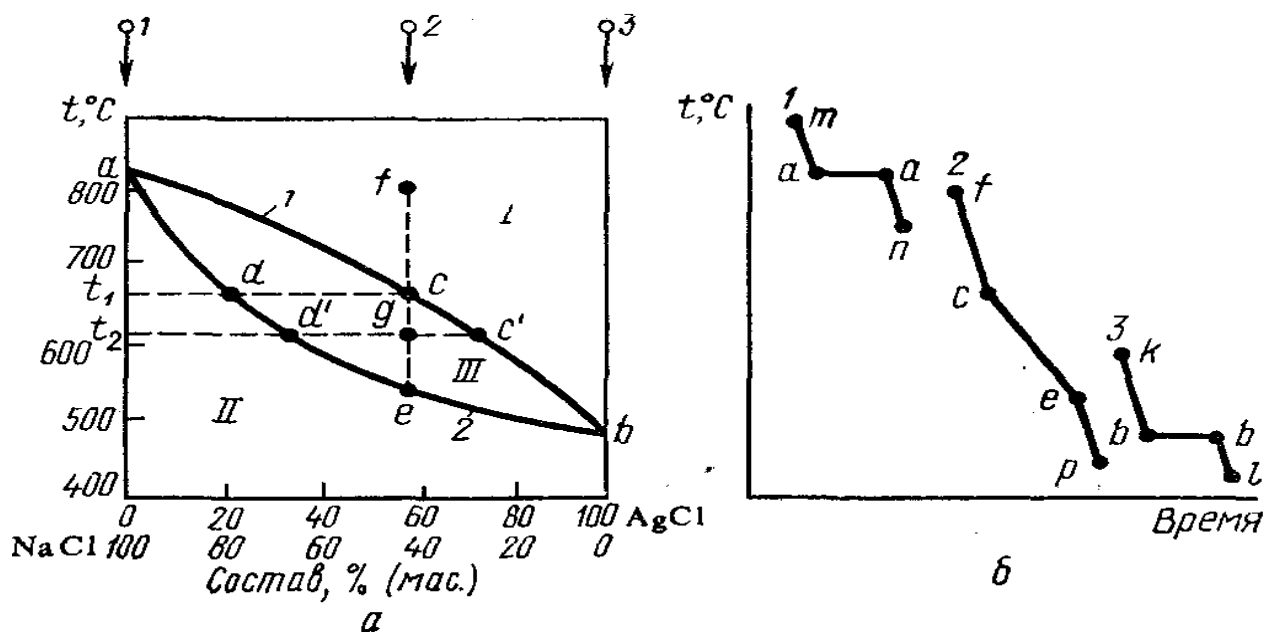
область V – эвтектику и свинец.

Области IV и V отделены от других областей прямой линией *MN*, соответствующей окончанию затвердевания и называемой линией солидуса (от лат. *solidus* – твёрдый).

### Построение диаграммы состояния

#### Получение кривых охлаждения

Диаграммы состояния строят по экспериментальным кривым охлаждения или нагревания, показывающим изменение во времени температуры расплавленных чистых веществ и смесей различного состава. Для получения кривых охлаждения чистое вещество или смесь нагревают несколько выше температуры плавления и затем охлаждают, записывая изменение температуры через определенные промежутки времени. Полученные данные наносят на график, где на оси абсцисс откладывают время, а на оси ординат – температуру. Изломы на кривых охлаждения свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.



*a* – диаграмма состояния; *б* – кривые охлаждения; I – жидкий расплав обоих веществ; 1 – кривая кристаллизации (линия ликвидуса); 2 – кривая плавления

линия солидуса); II – твердый раствор

Рисунок 6.3 – Диаграмма плавкости системы AgCl–NaCl

На кривых охлаждения 1 и 3 (рисунок 6.3, б) индивидуальных веществ участки *ta* и *kb* характеризуют охлаждение жидкой фазы, участки *aa* и *bb* – кристаллизацию, участки *an* и *bl* – твёрдую фазу. Кривая 2, полученная для смесей различных составов, даёт точки для построения линий ликвидуса и солидуса и эвтектической точки. Кривая 2 (см. рисунок 6.3, б) построена для охлаждения смеси, исходный состав которой отвечает точке *f* (см рисунок 6.3, а). Для получения кривой охлаждения смесь или чистое вещество помещают в тигель из огнеупорного материала или в пробирку в зависимости от температуры плавления и расплавляют в муфельной печи или в бане с соответствующим теплоносителем (вода, масло). Тигель с расплавом переносят в термостат (тигель большего размера), чтобы охлаждение было не слишком быстрым, и погружают в расплав термопару. При исследовании легкоплавких систем термопару заменяют термометром, а тигель – более широкой пробиркой, играющей роль воздушной бани. В избежание переохлаждения следует перемешивать жидкий состав до появления первых кристаллов. Если перемешивать расплав во время кристаллизации, то термометр может оказаться в воздушном мешке, что приведет к неверным показаниям.

Термопара и термометр должны быть укреплены таким образом, чтобы они не касались стенок и дна посуды (тигель, пробирка). Тигель покрывают асбестом и приступают к записи показаний милливольтметра через каждый 30 секунд. На основе экспериментальных данных строят кривые охлаждения и по ним – диаграмму состояния изучаемой системы в координатах температура – время.

### ***Вычерчивание диаграмм***

Кривые охлаждения чистых веществ и смесей заданного состава строят на миллиметровой бумаге, откладывая на оси ординат милливольты, а на оси абсцисс – время. Можно рекомендовать следующий масштаб: 1мВ – 1 см; 30 секунд – 1 мм. Кривые надо располагать так, чтобы они не пересекались. Градуировочную прямую удобно нанести на этот же график, взяв на оси абсцисс второй масштаб

температур  $1 - 2^{\circ}\text{C} - 1 \text{ мм}$ . Для построения градуировочной кривой используют показания милливольтметра при кристаллизации чистых веществ и известные из таблиц температуры их кристаллизации. Соединяя полученные точки на графике прямой линией, переходят от показаний прибора в милливольтках к истинному значению температуры. При этом следует переводить в температуры не все показания прибора, а лишь показания, соответствующие точкам перегиба и горизонтальным участкам на кривых охлаждения. Найдя на градуировочной прямой температуры характерных точек, сводят их в таблицу и на основании этих данных строят диаграмму состояния исследуемой системы в координатах температура – состав.

### **Задание**

- 1 Построить кривые охлаждения по опытным данным для чистых веществ и их смесей различного состава.
- 2 Построить диаграмму плавкости системы дифениламин – нафталин.
- 3 Определить температуру и состав эвтектики.
- 4 Проанализировать диаграмму с точки зрения правила фаз.

### **Оборудование. Материалы**

1. Семь пробирок (диаметр  $2,5 - 3 \text{ см}$ ), в которые вставлены латунные мешалки и термометры со шкалой на  $100^{\circ}\text{C}$ .
2. Штатив для пробок.
3. Большая пробирка для использования, в качестве воздушной бани.
4. Секундомер.
5. Стакан вместимостью  $500 \text{ см}^3$ .
6. Плитка или горелка.
7. Асбестовая сетка.
8. Аналитические весы.
9. Нафталин.

## 10. Дифениламин.

### Проведение эксперимента

1. В семь пронумерованных пробирок поместить по 8 г смеси состава (таблица 6.1).

*Таблица 6.1. – Составы исходных смесей для построения кривых охлаждения*

Компоненты смеси, г (ω, %)	Номер пробирки						
	1	2	3	4	5	6	7
дифениламин	8(100)	7,2(90)	6,4(80)	4(50)	3,2(40)	2,4(30)	0(0)
нафталин	0(0)	0,8(10)	1,6(20)	4(50)	4,8(60)	5,6(70)	8(100)

2. Пробирки закройте пробками со вставленными в них термометрами на 100 °С и проволочными мешалками. Подготовленные пробирки поставьте в штатив.

3. Поочередно пробирки опускайте в водяную баню (стакан на 500 см<sup>3</sup>), нагретую на 15 – 20 °С выше температуры плавления нафталина (80 °С). Когда содержимое пробирки расплавится и перегреется, пробирку извлеките из бани, вытерев насухо и установите ее в более широкую пробирку (воздушная баня).

4. Каждые 30 секунд отмечать температуру, непрерывно перемешивая смесь до появления первых кристаллов. При появлении первых кристаллов перемешивание прекратить, продолжая отмечать температуру.

5. Для индивидуальных веществ и смесей эвтектического состава наблюдение прекратить после температурной остановки, сделав еще после этого 3 – 4 отсчета. На кривых охлаждения смесей наблюдаются температурные задержки при выпадении первых кристаллов и кристаллизации всей системы.

6. В случае смеси опыт прекращают после того, как установится плавное понижение температуры вслед за кристаллизацией эвтектики, сделав еще 3 – 4 контрольных отсчета после полной кристаллизации эвтектики. Если эвтектическая температура близка к комнатной, то для получения более четких результатов пробирки рекомендуется опускать в холодную воду или в тающий лёд.

7. Опытные данные заносить в таблицу по форме:

*Таблица 6.2 – Результаты хода анализа*

Время	Температура смеси, °С						
	1	2	3	4	5	6	7

### Обработка экспериментальных данных

1. По экспериментальным данным (таблица 6.2) строят на миллиметровой бумаге графики охлаждения смесей и, определив на них изломы (остановки), находят температуру начала и конца кристаллизации смеси. Данные заносят в таблицу 6.3 по форме:

*Таблица 6.3 – Результаты анализа, полученные графически*

Состав смеси (ω, %)		Температура кристаллизации, °С	
Дифениламин	Нафталин	Начало	Конец

2. По полученным данным строят диаграмму плавкости системы дифениламин-нафталин. Методику вычерчивания диаграммы см. в приложении.

3. По диаграмме определяют эвтектическую температуру и эвтектический состав и проводят анализ всех областей диаграммы, используя правило фаз.

4. Используя полученную диаграмму, определить состояние системы состава 36% дифениламина; 64% нафталина при 50 °С и указать число фаз при этой температуре.

5. Сколько выкристаллизовалось нафталина?

6. Сколько граммов дифениламина надо добавить к 90 г нафталина, чтобы снизить температуру его плавления на 10 °С?

### Вопросы для обсуждения

- 1 Основы физико-химического анализа Н.С. Курнакова.
- 2 Принцип непрерывности и принцип соответствия.
- 3 Анализ правила фаз Гиббса для двухкомпонентной системы.

- 4 Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных гетерогенных систем.
- 5 Системы, не образующие химических соединений (эвтектика).
- 6 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся конгруэнтно (без разложения).
- 7 Системы, образующие химические соединения, плавящиеся инконгруэнтно (с разложением).
- 8 Системы с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердой и жидкой фазах.
- 9 Правило соединительной прямой и правило рычага.

### **Лабораторная работа 5. Рефрактометрический анализ ограниченно растворимых тройных систем**

**Цель работы:** Определение состава сопряжённых растворов и коэффициента распределения на основании изучения зависимости показателя преломления тройных систем от их состава при постоянной температуре.

По экспериментальным данным строится изотерма растворимости в трёхкомпонентных системах, и определяются координаты критической точки.

#### **Оборудование и реактивы:**

- рефрактометр;
- конические колбы с притертыми пробками;
- микробюретки;
- весы с разновесами;
- растворы:  $C_2H_5OH$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $n-C_7H_{16}$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $C_6H_5CH_3$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $CH_3COOH$ ;
- вода.



## Теоретическое введение

### Трехкомпонентные системы

Для системы, состоящей из трех компонентов – воды и двух солей с общим ионом, – число независимых параметров, определяющих ее состояние, равно четырем: две концентрации, температура и давление пара. Согласно правилу трех фаз, наибольшее число фаз, которые могут одновременно существовать в тройной системе, равно пяти. При  $K = 3$  и  $C = 0$ ,  $\Phi = 5$ .

Так как в водной системе одна из фаз всегда пар, то при наличии жидкой фазы в системе могут одновременно присутствовать не более трех твердых фаз.

Для изображения состояния трехкомпонентной системы по четырем параметрам требовалось бы построение четырехмерной диаграммы. Практически ограничиваются изображением трехмерных пространственных диаграмм, не отображающих давление пара, а чаще – двухмерных плоскостных диаграмм, не отображающих и температуры (изотермы).

#### Изображение состава тройных смесей с помощью равностороннего треугольника

Состав тройной системы, в которой кроме молярных долей состав системы можно задавать массовыми или объёмными долями, удобно выражать треугольной диаграммой Гиббса или Розебома. В обоих случаях вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам  $A$ ,  $B$  и  $C$  (рисунок 7.1 – 7.3). Точки на сторонах треугольника определяют составы двухкомпонентных смесей, а внутри треугольника – составы систем из трех компонентов. Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине.

Для отчета состава тройной смеси **по способу Гиббса** принимают *высоту* *треугольника* за 100%. Сумма длины перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на стороны, равна его высоте. Поэтому содержание каждого компонента смеси выражается длиной перпендикуляра, опущенного из фигуративной точки на сторону, противоположную вершине угла этого компонента. Например, в системе, изображенной точкой  $P$ , со-

держание компонента  $A$  равно  $P_a$  %,  $B - P_b$  % и  $C - P_c$  %. Общее содержание  $P_a + P_b + P_c = 100\%$  (см. рисунок 7.1(а)).

Чаще пользуются **способом Розебома**, при котором за 100% принимают *длину стороны треугольника*. Так как сумма отрезков, проведенных из любой точки равностороннего треугольника параллельно его сторонам до пересечения со сторонами, равна длине стороны, то длины этих отрезков могут изображать содержание соответствующих компонентов в системе.

Например, в системе, изображенной т.  $P$  (рисунок 7.1(б)) отрезок  $PP_a$  определяет содержание компонента  $A$ ,  $PP_b$  – компонента  $B$  и  $PP_c$  – компонента  $C$ . Вместо отрезков  $PP_a$ ,  $PP_b$ , и  $PP_c$  можно взять соответственно равные им отрезки  $PP'_a$ ,  $PP'_b$ , и  $PP'_c$ .

Так как стороны равносторонних треугольников пропорциональны их высотам, то состав тройной смеси, независимо от способа отчета (см. рисунок 7.1(а или б)), изображается на треугольной диаграмме одной и той же точкой.

Из геометрических свойств треугольника вытекают следующие *два важных свойства треугольных диаграмм*:

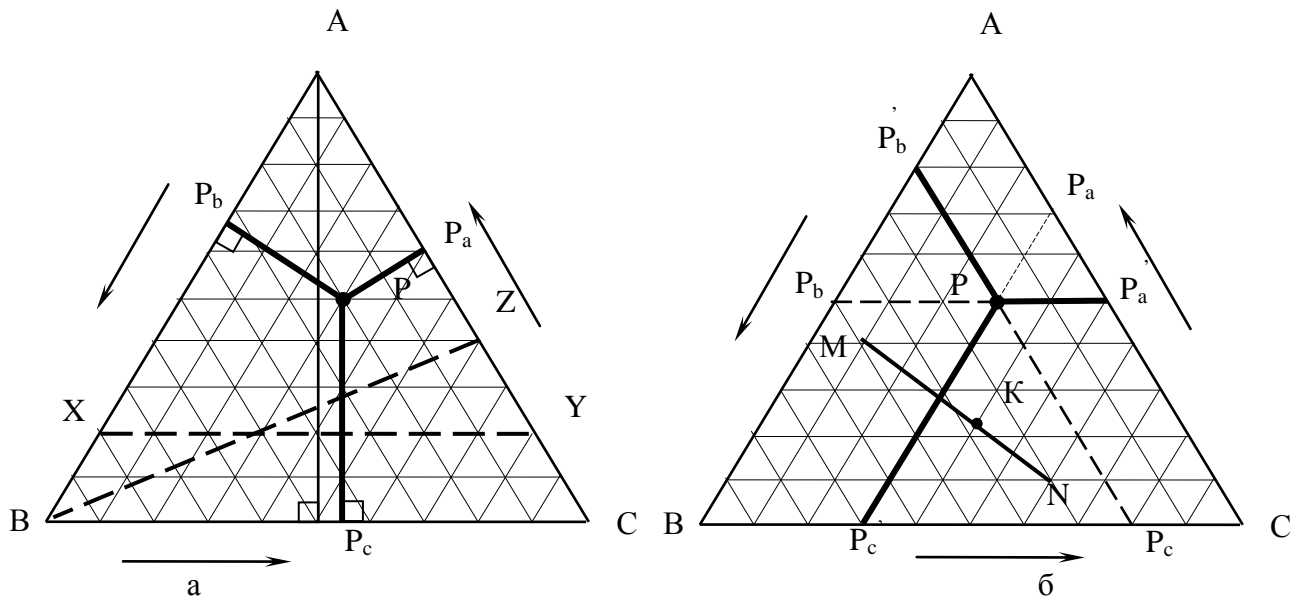


Рисунок 7.1 – Изображение составов трехкомпонентной системы методом Гиббса (а) и методом Розебома (б)

Луч, проведенный из вершины треугольника к противоположной стороне, является множеством фигуративных точек систем, в которых отношение между концентрациями компонентов, отвечающих двум другим вершинам треуголь-

ника, остается постоянным; Например, для всех точек линии  $BZ$  (рисунок 7.1(a)) отношение между количествами веществ  $A$  и  $C$  одинаково и равно  $40 \div 60$ .

Прямая, проведенная внутри треугольника параллельно его стороне, является множеством фигуративных точек систем с неизменным содержанием компонента, отвечающего противоположной вершине треугольника. Например, точки, лежащие на прямой  $XU$  (рисунок 7.1(a)) относятся к ряду смесей, в которых содержание веществ  $B$  и  $C$  меняется, содержание же вещества  $A$  во всех случаях одинаково; в данном примере оно равно 20%.

Для треугольной диаграммы также остаются справедливыми *правило соединительной прямой* и *правило рычага*.

Пусть, состав первой фазы (I) отражается точкой  $M$  (рисунок 7.1(б)), состав второй (II) фазы – точкой  $N$ . Тогда

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{NK}{KM},$$

где  $m_I$  и  $m_{II}$  – масса первой и второй фаз.

### **Ограниченно смешивающиеся жидкости**

Взаимная растворимость в трёхкомпонентных системах отличается большим разнообразием.

На рисунке 7.2 представлена система, в которой каждые два вещества смешиваются друг с другом неограниченно, но в тройной смеси в определённой области концентраций происходит расслоение на две равновесные жидкие фазы (заштрихованная часть диаграммы).

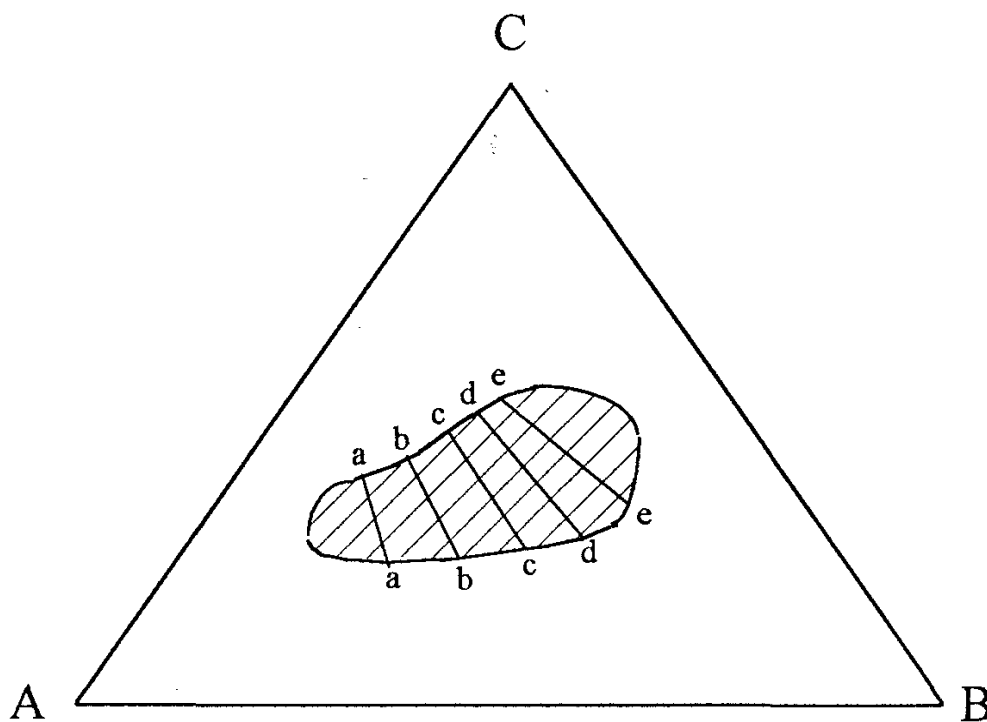


Рисунок 7.2 – Трёхкомпонентная система с одной гетерогенной областью

Такого вида диаграмма характерна для системы *вода - фенол - ацетон* при температуре выше  $68^{\circ}\text{C}$ . При более низкой температуре жидкости смешиваются неограниченно.

На рисунке 7.3 изображена система, каждая пара веществ которой обладает ограниченной растворимостью. Однако растворимость увеличивается по мере добавления третьего компонента, что приводит к полной взаимной растворимости в некоторой зоне концентраций (центральная не заштрихованная часть треугольника).

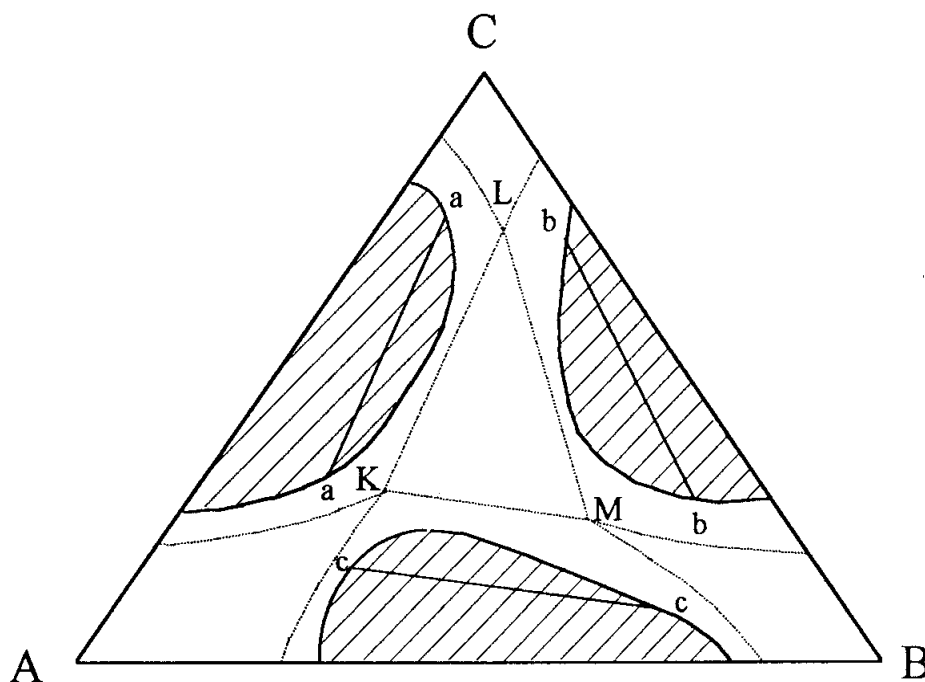


Рисунок 7.3 – Трёхкомпонентная система с тремя гетерогенными областями

Подобной диаграммой характеризуются системы *железо - цинк - свинец* и *нитрил янтарной кислоты - вода - эфир*. Уменьшение взаимной растворимости вследствие изменения температуры может привести к слиянию трёх гетерогенных областей (пунктирные линии, на рисунке 7.3). При этом существует равновесие между тремя жидкими фазами (точки К, L, М).

Ноды, проведённые на рисунках (a-a, b-b и т. д.), соединяют точки, характеризующие составы равновесных (сопряжённых) растворов.

Диаграмма взаимной растворимости трех жидкостей А, Б и В при ограниченной растворимости одной пары жидкостей, представлена на рисунке 7.4. Кривой *ЕКЖ* она делится на две части. Область, расположенная над ней, отвечает неограниченной растворимости, под ней — ограниченной растворимости. В тех случаях, когда компоненты А и Б практически нерастворимы друг в друге, точки *Е* и *Ж* смыкаются соответственно с точками А и Б.

Для этой диаграммы увеличению взаимной растворимости способствует прибавление третьего компонента – гомогенизатора. Конноды, соединяющие точки на кривых *ЕК* и *ЖК* равновесных растворов, расположены не горизонтально. При этом их наклон меняется по мере приближения к критической точке *К*, где составы сопряженных растворов становятся тождественными. Эта особенность обусловлена тем, что растворимость В в растворах *Е* и *Ж* различна

(для системы, изображенной на рисунке 7.4, растворимость компонента В в растворе, богатом А, больше, чем в растворе, богатом В). Поэтому точка К расположена асимметрично.

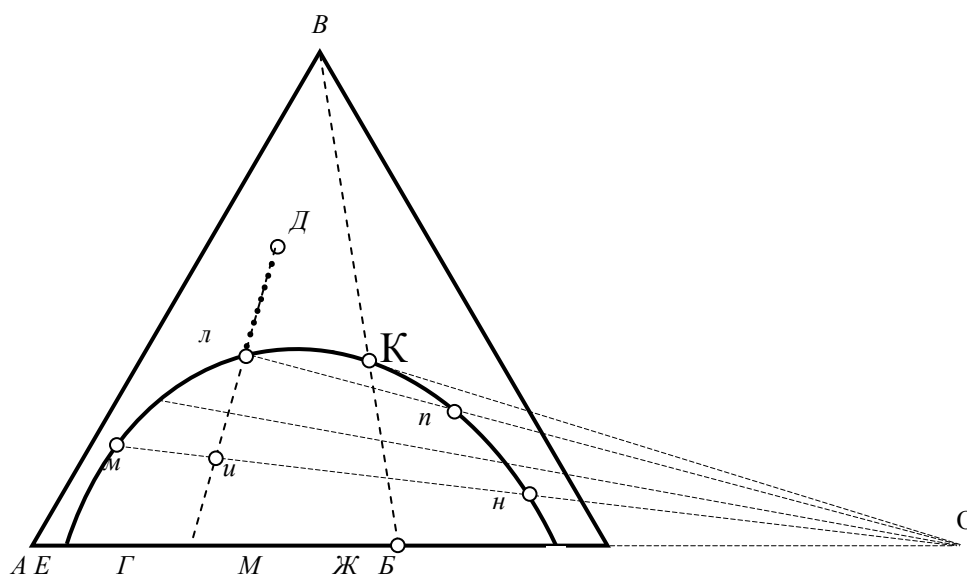


Рисунок 7.4 – Изотерма растворимости трех жидкостей при ограниченной растворимости одной пары жидкостей

Рассмотрим процесс прибавления вещества В к смеси Г, состоящей из насыщенных растворов Е (вещество В в А) и Ж (вещество А в В) в пропорции ГЖ/ЕГ. Допустим, что жидкости В прибавлено столько, что в смеси окажется примерно 65% А, 20% В и 15% В. Тогда она будет иметь состав, отмеченный точкой системы *и*, т. е. в равновесии окажутся насыщенные растворы *м* и *н*; первого будет примерно в 3 раза больше, чем второго, так как согласно правилу рычага:

$$\frac{\text{количество раствора } м}{\text{количество раствора } н} = \frac{\text{отрезок } ин}{\text{отрезок } ми}.$$

При дальнейшем прибавлении компонента В состав смеси будет изменяться в сторону вершины треугольника В и будет уменьшаться доля раствора, богатого компонентом А. В точке *л* система станет однофазной, причем последняя капля исчезающего раствора, богатого компонентом В, будет иметь состав *п*.

Если прибавление компонента В прекратить в момент достижения точки *Д*, то в гомогенной смеси будет примерно 25% А, 10% В и 65% В.

Из изложенного следует, что гомогенизация системы за счет исчезновения насыщенного раствора, богатого В, произойдет во всех случаях, когда исходная смесь имеет состав, лежащий между *Е* и *М*. Если же точка системы лежит между *М* и *Ж*, то система из двухфазной превратится в однофазную в результате исчезновения раствора, богатого А. Наконец, смесь состава *М* при прибавлении к ней компонента В станет однородной не за счет исчезновения одной из фаз, а из-за отождествления их составов (в критической точке *К*).

Согласно *правилу Тарасенкова* конноды при своем продолжении пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны диаграммы, которая одновременно является коннодой сопряженных растворов из двух ограниченно растворимых жидкостей (однако для многих систем точка пересечения лежит не на продолжении стороны треугольника состава; известны случаи, когда конноды образуют две группы сходящихся прямых).

Рассмотрим теперь противоположный процесс — переход гомогенной системы в гетерогенную (рисунок 7.5). Если он осуществляется прибавлением В к смеси А + В, то в ней содержание А должно быть хотя бы немного выше, чем в точке *л*. Аналогично для первоначальной смеси В + Б исходная точка должна быть ниже *м*. Допустим, А и В смешаны в соотношении, отвечающем точке *б*. Будем добавлять к смеси компонент В. При достижении точки *г* рас-

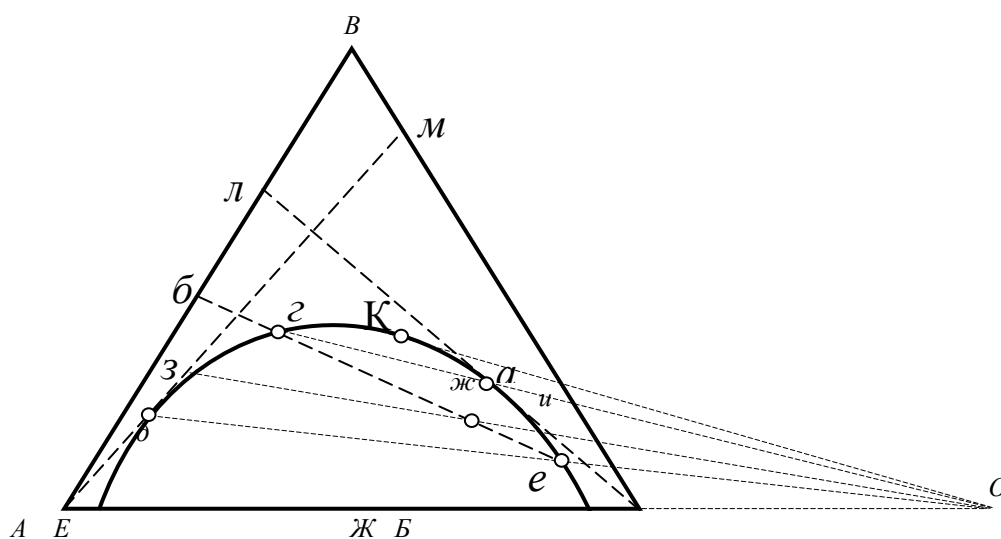


Рисунок 7.5 – Изотерма растворимости трех жидкостей при ограниченной растворимости одной пары жидкостей

твор станет насыщенным. Поэтому достаточно прибавить к нему бесконечно малое количество Б, чтобы произошло помутнение, обусловленное появлением новой фазы (состава  $a$ ). Дальнейшее прибавление Б приводит к изменению состава первого раствора вдоль кривой  $KE$  (от  $z$  к  $d$ ), второго раствора – вдоль кривой  $KЖ$  (от  $a$  к  $e$ ). Если прибавление Б прекратить при достижении точки системы  $ж$ , то сопряженные растворы будут иметь составы  $z$  и  $u$ , а их количества будут находиться в соотношении  $жу/зж$ . Наконец, при достижении точки  $e$  система вновь станет гомогенной, причем последняя капля исчезающего раствора будет иметь состав  $d$ .

На всех стадиях описанных процессов легко составить материальный баланс системы; для этого надо знать состав и количество исходных смесей и иметь диаграмму.

Примером такой системы является  $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$  (рисунок 7.6) первые два компонента практически взаимно нерастворимы, а вода с уксусной кислотой и уксусная кислота с хлороформом смешиваются неограниченно. Добавление к гетерогенной двухкомпонентной системе  $H_2O - CHCl_3$  третьего компонента –  $CH_3COOH$  – вызывает увеличение взаимной раствори-

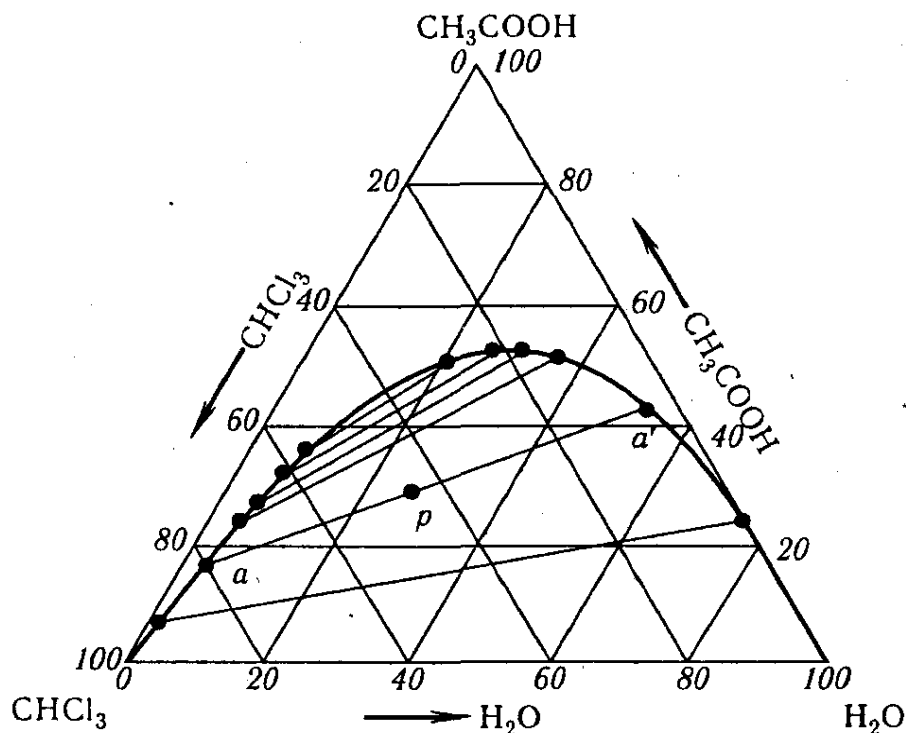


Рисунок 7.6 – Трехкомпонентная система  $CHCl_3 - H_2O - CH_3COOH$



мости, что приводит к полному смешению всех трех компонентов в некоторой зоне концентраций.

### Закон распределения. Коэффициент распределения

В системе  $H_2O - CHCl_3 - CH_3COOH$  добавление кислоты к смеси взаимно нерастворимых  $H_2O$  и  $CHCl_3$  вызывает увеличение их взаимной растворимости вплоть до гомогенизации системы (рисунок 7.6). Добавленная  $CH_3COOH$  распределяется между двумя жидкими фазами неравномерно (ноды, связывающие сопряженные растворы, не параллельны стороне треугольника).

Приведенный пример – частный случай общей закономерности, которая была названа *законом распределения*. Сущность последнего состоит в том, что вещество, добавленное к системе, состоящей из двух нерастворимых или ограниченно растворимых жидкостей, распределяется между обеими фазами в определенном, постоянном при данной температуре отношении. Этот закон, характеризует равновесное состояние системы и может быть выведен следующим образом.

Как известно, химические потенциалы одних и тех же веществ, находящихся в двух равновесных фазах, должны быть одинаковыми. Значит, в фазе I химический потенциал вещества равен  $\mu_i^I = \mu_i^{0I} + R \cdot T \cdot \ln a_i^I$ , а в фазе II

$\mu_i^{II} = \mu_i^{0II} + R \cdot T \cdot \ln a_i^{II}$ , тогда

$$\mu_i^{0I} + R \cdot T \cdot \ln a_i^I = \mu_i^{0II} + R \cdot T \cdot \ln a_i^{II}$$

$$\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I} = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}}$$

и

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{\mu_i^{0II} - \mu_i^{0I}}{R \cdot T}.$$

Так как при данной температуре стандартный химический потенциал вещества  $\mu_i^0 = \text{const}$ , а  $\mu_i^{0I} \neq \mu_i^{0II}$ , то

$$\ln (a_i^I/a_i^{II}) = \Delta\mu_i^0/RT = \text{const}$$

и

$$a_i^I/a_i^{II} = \exp(\Delta\mu_i^0/RT) = k, \quad (7.1)$$

где  $k$  – коэффициент распределения.

Вместо отношения активностей при расчете коэффициента распределения в разбавленных растворах можно использовать отношение молярных долей растворенного вещества в обеих фазах ( $X_i^I / X_i^{II} = k$ ) или отношение концентраций:

$$c_i^I / c_i^{II} = k. \quad (7.2)$$

Насыщенный раствор малорастворимого вещества является разбавленным и приблизительно подчиняется законам идеальных растворов. В этих случаях коэффициент распределения может быть выражен через растворимости, т. е. концентрации насыщенных при данной температуре растворов:  $s_i^I / s_i^{II} = k$ .

Указанные простые соотношения справедливы только тогда, когда растворяемое вещество в каждой из равновесных фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии.

Закон распределения не выполняется во всех случаях изменения состояния растворенных молекул хотя бы в одной из фаз системы. Такими изменениями молекул в растворе могут быть, например, диссоциация или ассоциация растворенного вещества. При этом устанавливается сложное равновесие: с одной стороны – между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы с другой – между частицами, одинаковыми для всех фаз системы, распределенными между ними в некотором отношении. Уравнения, связывающие коэффициент распределения с концентрациями исследуемого вещества, выводят при помощи несложных рассуждений.

Положим, что исследуемое вещество (слабая кислота НА) диссоциирует в I (водной) и ассоциирует во II (органической) фазах по уравнениям:



Введем обозначения: *степени диссоциации* и *ассоциации*  $\alpha$  и  $\beta$  концентрационные константы  $K_{\text{дис}}$  и  $K_{\text{ас}}$ . Для фаз I и II последние запишем в виде

$$K_{\text{дис}} = \frac{(\alpha c^I)^2}{(1 - \alpha) \cdot c^I}, \quad (7.3)$$

$$K_{\text{ас}} = \frac{\beta c^{II}}{n \cdot [(1 - \beta) \cdot c^{II}]^n}. \quad (7.4)$$

Здесь

$$(1 - \alpha) \cdot c^I = \frac{(\alpha c^I)^2}{K_{\text{дис}}} \quad \text{и} \quad (1 - \beta) \cdot c^{II} = \left( \frac{\beta c^{II}}{n \cdot K_{\text{ас}}} \right)^{\frac{1}{n}}$$

концентрации недиссоциированной и неассоциированной кислот.

Частицы, находящиеся в одном и том же молекулярном состоянии в соприкасающихся фазах, находятся в равновесном распределении, константа  $k$  которого равна:

$$k = \frac{(1 - \alpha) \cdot c^I}{(1 - \beta) \cdot c^{II}} = \frac{(\alpha c^I)^2 \cdot (n \cdot K_{\text{ас}})^{\frac{1}{n}}}{K_{\text{дис}} \cdot (\beta c^{II})^{\frac{1}{n}}} \quad (7.5)$$

В этом уравнении  $\alpha \neq 1 - \beta$ , так как  $\alpha$  и  $\beta$  относятся к разным фазам.

В области большого разведения закон распределения сводится к выражению:

$$k' = \frac{(c^I)^2}{c^{II}} \quad (7.6)$$

При отсутствии диссоциации в водной фазе и полной димеризации в органической фазе ( $\beta \rightarrow 1$ ). В данном случае уравнение имеет вид:

$$\frac{c^I}{\sqrt{c^{II}}} = k \cdot (2K_{\text{ас}})^{-0.5} = K. \quad (7.7)$$

### Поляризация молекул

Если какое-нибудь вещество поместить во внешнее электрическое поле, то атомы, молекулы или ионы этого вещества под действием поля претерпевают те или другие изменения, которые объединяются под общим названием *поляризация*.

Различают следующие *виды поляризации*:

1. электронная поляризация – смещение электронов относительно ядра атома;
2. атомная поляризация – относительное смещение самих атомов;
3. ориентационная поляризация – ориентация всей молекулы в пространстве в соответствии с направлением поля (у полярных молекул, т.е. у молекул, обладающих несимметричным распределением электрических зарядов).

Электронную и атомную поляризации объединяют под названием *де-*

*формационной поляризации*, т. к. обе они вызывают деформацию молекул. Полная поляризация является суммой трёх величин:

$$P = P_{эл} + P_{ат} + P_{ор}, \quad (7.8)$$

где  $P_{эл}$  – электронная поляризация;

$P_{ат}$  – атомная поляризация;

$P_{ор}$  – ориентационная поляризация.

Обычно полную поляризацию называют *молярной поляризацией*. Она характеризует поляризованность (интенсивность поляризации) в объёме 1 моля при напряжённости поля равной единице.

Полная поляризация наблюдается только в статическом поле и поле низкой частоты. В поле высокой частоты диполи не успевают ориентироваться. Поэтому, например, в поле инфракрасного излучения возникает электронная и атомная поляризация, а в поле видимого света - только электронная поляризация, т.к. благодаря высокой частоте колебаний поля смещаются только лёгкие частицы - электроны.

Мерой поляризуемости молекулярной электронной оболочки является *рефракция*.

Различают **молярную** и **удельную** рефракции.

**Удельная** рефракция определяется соотношением:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad (7.9)$$

где  $n$  – показатель преломления;

$d$  – плотность вещества, г/см<sup>3</sup>.

**Молярная** рефракция рассчитывается по формуле:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (7.10)$$

где  $M$  – молярная масса вещества, г/моль.

Для неполярных веществ  $R_m = P$ , для полярных:  $R_m < P$  на величину ориентационной поляризации.

Из формулы (7.10) следует, что величина молярной рефракции определяется только природой вещества, его молекулярной структурой и не зависит от

температуры и агрегатного состояния вещества. Таким образом, рефракция является характеристической константой вещества.

Можно предположить, что молярная рефракция равна сумме атомных (ионных) рефракций. Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции составляющих её частиц, следует учитывать также валентные состояния атомов и особенности их расположения, для чего вводят слагаемые - инкременты двойной связи, тройной связи и т. д., а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекуле:

$$R_m = \sum R_{am} + \sum R_i, \quad (6.11)$$

где  $R_{am}$  – атомные рефракции;

$R_i$  – инкременты связей.

Уравнение (7.11) выражает правило аддитивности молярной рефракции.

Правило аддитивности может быть использовано для установления строения молекул: сравнивают молярную рефракцию, найденную из данных опыта, с рассчитанной по уравнению (7.11) для предполагаемой молекулярной структуры. Совпадение значений служит подтверждением предполагаемого строения. Расхождения до 0,2 – 0,4 относят за счёт возможных погрешностей опыта и неточности самих аддитивных констант.

Аддитивность имеет место и для рефракции жидких смесей (растворов). Рефракция смеси равна сумме рефракций компонентов, отнесённых к их долям в смеси.

Для молярной рефракции тройной смеси можно написать:

$$R_M = x_1 \cdot R_1 + x_2 \cdot R_2 + x_3 \cdot R_3, \quad (7.12)$$

где  $x_1, x_2, x_3$  – молярная доля первого, второго, третьего компонента;

$R_1, R_2, R_3$  – молярная рефракция первого, второго, третьего компонента.

Аналогично для удельной рефракции:

$$r = g_1 \cdot r_1 + g_2 \cdot r_2 + g_3 \cdot r_3, \quad (7.13)$$

где:  $g_1, g_2, g_3$  – массовая доля первого, второго, третьего компонента;

$r_1, r_2, r_3$  – удельная рефракция первого, второго, третьего компонента.

Формулы (7.12) и (7.13) используются для определения состава смесей и

рефракции компонентов.

### **Рефрактометрический метод анализа фазовых равновесий**

Чисто химическими методами провести анализ фазовых равновесий в трёхкомпонентных системах затруднительно, поэтому особо важное значение имеют методы рефрактометрии.

Метод рефрактометрии основан на измерении показателя преломления равновесных сосуществующих фаз (сопряжённых растворов).

В этом методе удачно совмещаются высокая точность измерений показателя преломления, простота, доступность, небольшая затрата времени на анализ при использовании очень малых количеств вещества.

Рефрактометрический метод анализа в данной работе применяется для систем с ограниченной растворимостью одной пары жидкостей. При этом необходимо подбирать компоненты таким образом, чтобы показатель преломления одного из них значительно отличался от показателя преломления двух других.

Задача данной работы заключается в построении изотермы растворимости в трёхкомпонентной системе с одной парой ограниченно растворимых жидкостей.

Для наиболее чёткого выявления формы изотермы растворимости, ограничивающей область расслоения, рекомендуется исследовать смеси из следующих компонентов:

### **Принцип действия рефрактометра**

Аббе-рефрактометр ИРФ-454Б2М предназначается для непосредственного измерения показателя преломления жидких и твёрдых тел для линии D и определения средней дисперсии этих же тел.

Прибор может быть использован для быстрого установления концентраций водных, спиртовых, эфирных и других растворов по показателю преломления.

Принцип действия прибора основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Все измерения проводятся в белом свете. Перед тем, как определять по-

казатель преломления заданного раствора, необходимо проверить шкалу прибора. Проверку шкалы производят по показателю преломления дистиллированной воды.

Каплю воды наносят на нижнюю призму рефрактометра. Верхнюю призму с оправой закрывают, зеркалом наводят световой пучок на окно нижней призмы, наводят окуляр на резкость по глазу так, чтобы ясно были видны и визирная линия и обе шкалы прибора.

Рукоятку с окуляром перемещают вдоль шкалы прибора до тех пор, пока визирная линия не совместится с границей тёмного и светлого поля. Граница полей должна быть чёткой, чёткости изображения границы достигают вращением маховика на оси рукоятки с окуляром. После настройки прибора производят корректировку установки визирной линии на границе полей. По визирной линии производят отсчёт по левой шкале показателя преломления. При правильной настройке прибора при  $293^{\circ}\text{C}$  показание шкалы должно быть 1.3333. После проверки шкалы прибора обе призмы тщательно протирают фильтровальной бумагой, на нижнюю наносят каплю исследуемого вещества и проводят измерение.

### Экспериментальная часть

В колбочках с притёртыми пробками готовят по 5–10 мл бинарных растворов взаимно растворимых друг в друге органических жидкостей и чистые вещества. Растворы готовят (по заданию преподавателя (таблица 7.1)) в объёмных соотношениях исходной смеси.

Например: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

К каждой бинарной смеси приливают по каплям из микробюретки третий (С) компонент ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Титрование ведут до помутнения раствора, т. е. до наступления ограниченной растворимости. Устойчивое помутнение, не исчезающее при встряхивании, указывает на образование второй фазы. Затем титрование продолжают до исчезновения второй фазы, т. е. до наступления взаимной растворимости жидкостей (эта точка зависит от исходной бинарной системы и не всегда появляется).

Таблица 7.1 – Варианты заданий

Вариант	А	В	С
1	$C_2H_5OH$	$C_5H_{12}$	$H_2O$
2	$C_2H_5OH$	н- $C_7H_{16}$	$H_2O$
3	$C_2H_5OH$	$CHCl_3$	$H_2O$
4	$C_2H_5OH$	$CCl_4$	$H_2O$
5	$C_2H_5OH$	$C_6H_6$	$H_2O$
6	$(CH_3)_2CO$	$C_6H_5CH_3$	$H_2O$
7	$(CH_3)_2CO$	$C_6H_{12}$	$H_2O$
8	$CH_3COOH$	$CHCl_3$	$H_2O$
9	$(CH_3)_2CO$	$C_6H_5OH$	$H_2O$

Рассчитывают составы систем, отвечающие началу и концу расслоения, и наносят точки на треугольную диаграмму.

Количество компонента С, пошедшего на титрование, пересчитывают в объёмные проценты по формуле:

$$C_{\%, (об)} = \frac{X_c}{(5 \div 10) + X_c} \cdot 100, \quad (7.14)$$

где  $X_c$  – количество третьего компонента, пошедшего на титрование,  $см^3$ .

Результаты заносят в таблицу 7.2.

Для построения изотермы растворимости на масштабном треугольнике откладывают объёмные проценты компонентов А, В, С в полученных тройных смесях (метод Гиббса, Розебома).

Для определения состава сопряжённых растворов строят график зависимости показателя преломления тройной системы от состава каждого из трёх компонентов в данной смеси. На одном графике показатель преломления – состав (%об.) получают 3 кривые.

Показатель преломления измеряют на рефрактометре.

Перед нанесением растворов на призму рефрактометра каждую смесь очень тщательно встряхивают. Для каждой смеси проводят не менее трёх измерений показателя преломления и по среднему значению строят график.

Затем готовят по  $50 - 100 \text{ см}^3$  гетерогенной смеси двух составов и определяют, их массу. Желательно, чтобы состав обеих смесей отвечал точкам си-



стемы, лежащим в средней части гетерогенной области диаграммы. Затем в течение 15 мин каждую смесь тщательно перемешивают, разделяют с помощью длительной воронки на два слоя и определяют массу и показатель преломления каждого из них.

Для проверки достоверности результатов составы сопряженных растворов определяют двумя способами:

Зная массы исходного состава и каждого из слоев, с помощью правила рычага определяют системы сопряженных растворов. Для этого линейку с делениями помещают на диаграмму так, чтобы она проходила через точку системы, отвечающую составу исходной смеси (например, через точку и на рисунок 7.4). Затем линейку вращают вокруг этой точки до тех пор, пока не подберутся соотношения отрезков (ми и ин), отвечающие весовым соотношениям каждого из слоев. Через найденные таким образом точки (ж и н) на равновесной кривой проводят конноду. Подобным образом находят положение конноды и для другой смеси. Обе конноды проводят до пересечения с продолжением линии АБ.

По показателям преломления каждого слоя используя график определяют составы сопряженных растворов (% А, % В, % С). Затем точки, отвечающие составам сопряженных растворов, наносят на треугольную диаграмму. При этом линия, соединяющая составы сопряженных растворов, должна пройти через точку, отвечающую составу контрольной смеси в области ограниченной растворимости.

Из точки пересечения проводят касательную к кривой, ограничивающей гетерогенную область, и таким образом определяют координаты критической точки К.

Зная концентрации гомогенизатора в каждом из слоев, вычисляют коэффициенты распределения по одной из формул [(7.2), (7.6), (7.7)], выбирая ту из них, которая дает более постоянное значение для  $k$  при различных концентрациях.

Опытные данные заносятся в таблицу 7.3.

Таблица 6.2 – Определение области ограниченной растворимости

П/п	А	В	А	В	С	В тройной системе,	Показатель
-----	---	---	---	---	---	--------------------	------------

						% об.			преломления
	%об.	%об.	см <sup>3</sup>	см <sup>3</sup>	см <sup>3</sup>	С	А	В	n <sub>см</sub>

Таблица 6.3 – Определение составов сопряженных растворов

В тройной системе,				Верхний слой		Нижний слой		Содержание компонентов в верхнем слое, % об.			Содержание компонентов в нижнем слое, % об.		
				Масса, г.	Показатель преломления	Масса, г.	Показатель преломления						
% об.			г.	m <sub>в</sub>	n <sub>в</sub>	m <sub>н</sub>	n <sub>н</sub>	А	В	С	А	В	С
С	А	В	m <sub>см</sub>										

По результатам вычислений и графических построений делают выводы.

### Контрольные вопросы

1. Рефракция. Молярная и удельная рефракция. Свойства аддитивности и конструктивности, применение рефракции для исследования и подтверждения структуры вещества.
2. Другие методы исследования строения молекул.
3. Принцип действия Аббе-рефрактометр ИРФ-454Б2М.
4. Изображение состава тройных систем с помощью равностороннего треугольника.
5. Политерма тройной системы.
6. Изотермическое сечение политермы.
7. Ограниченно смешивающиеся жидкости.
8. Закон распределения. Коэффициент распределения.
9. Экстрагирование.
10. Кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора.
11. Системы с кристаллогидратами.
12. Диаграмма растворимости тройных систем в прямоугольных осях координат.

## **Указания по технике безопасности**

К работе допускаются студенты, знающие правила техники безопасности в лаборатории.

Не разрешается загромождать лабораторный стол предметами, не относящимися к работе: портфелями, сумками и т. д. Категорически запрещается оставлять рабочее место без присмотра, сливать органические вещества в раковину.

При работе с легковоспламеняющимися веществами (эфир, бензол, ацетон и т. д.) нужно соблюдать осторожность, т. к. они токсичны, а в определённых концентрациях с воздухом пары этих веществ взрывоопасны. При работе с указанными веществами необходимо держать эти вещества вдали от огня и нагревательных приборов.

При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Закончив работу, растворы сливают в склянку «СЛИВ», находящуюся в вытяжном шкафу.

## Лабораторная работа 6. Выращивание кристалла сульфата меди

**Цель работы:** изучение процесса кристаллизации на примере медного купороса.

**Оборудование и реактивы:**

- кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- вода дистиллированная;
- 2 пробирки (мерная и обыкновенная);
- термометр на  $150^\circ\text{C}$ ;
- колба емкостью  $250 \text{ см}^3$ ;
- стакан емкостью  $150 \text{ см}^3$  (или банка);
- нить.

### Теоретическая часть

Вещества, входящие в термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое), образуя одну или несколько фаз. Если фаза одна, то система гомогенная, две и более – система гетерогенная. Равновесие, устанавливающееся в гетерогенной системе, называется гетерогенным или фазовым.

Основным законом фазового равновесия является правило фаз Гиббса, имеющее вид:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (8.1)$$

где  $\Phi$  – число фаз в системе;

$K$  – число компонентов системы;

$C$  – число степеней свободы.

Число степеней свободы показывает количество параметров системы, которые можно изменять при постоянном числе фаз.

Для конденсированных систем (то есть систем, состояние которых не зависит от давления) правило фаз Гиббса принимает вид:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (8.2)$$

Условием равновесия гетерогенной системы, состоящей из нескольких

компонентов, является равенство факторов интенсивности, характеризующих состояние каждой из фаз.

Факторами интенсивности в многокомпонентной системе в простейшем случае являются: давление  $P$ , температура  $T$  и химический потенциал  $\mu$ .

Для существования устойчивого равновесия необходимо одновременное выполнение трех условий: термического, механического и химического.

**Термическим условием** равновесия является равенство температур всех фаз системы, характеризуемое отсутствием переноса теплоты:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_m,$$

где  $1, 2, \dots, m$  – число фаз.

**Механическим условием** равновесия является равенство парциальных давлений компонентов системы во всех фазах:

$$P_{i1} = P_{i2} = \dots = P_{ik}.$$

где  $i = 1, 2, \dots, k$  – число компонентов системы.

**Химическим условием** равновесия является равенство химических потенциалов компонентов системы, характеризуемое отсутствием направленного переноса вещества и энергии внутри фаз и между фазами:

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{im}.$$

Химический потенциал равен изменению энергии Гиббса реакции при изменении числа молей  $i$ -го компонента на единицу при постоянных  $P$ ,  $T$  и числе молей других компонентов:

$$\mu_i = \left( \frac{G}{n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (8.3)$$

Численное значение химического потенциала  $i$ -го компонента системы представляет собой сумму функций температуры  $T$  и концентрационных характеристик. Для идеальных растворов эта зависимость выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i, \quad (8.4)$$

где:  $\mu_i^0$  – химический потенциал чистого  $i$ -го компонента;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента в растворе.

Для реальных растворов эта зависимость имеет вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i, \quad (8.5)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента в растворе.

При нарушении одного из условий равновесия система переходит в неравновесное состояние. Следствием этого в гетерогенных системах может быть процесс кристаллизации.

Кристаллизацией называется процесс выделения твердого вещества в виде правильной структуры из твердой, жидкой или газообразной фазы. В качестве жидкой фазы может служить раствор или расплав.

Основным условием кристаллизации является следующее: твердая фаза выделяется из растворов в том случае, если ее химический потенциал меньше химического потенциала выделяющегося компонента в растворе.

Образование твердой фазы может происходить только в растворах, в которых концентрация кристаллизующегося вещества превышает концентрацию насыщения, то есть из пересыщенных растворов, а при охлаждении насыщенных растворов в отсутствие твердой фазы кристаллические зародыши начинают выделяться только по достижении определенного пересыщения.

При понижении температуры раствора, даже при пересечении с кривой растворимости и дальнейшем понижении температуры кристаллизация не начинается. Первые зародыши кристаллов появляются лишь при сильном охлаждении, количество которых быстро увеличивается. В дальнейшем при очень медленном охлаждении кривая концентрации раствора асимптотически приближающейся к кривой растворимости. При очень быстром охлаждении кристаллизация происходит в условиях непрерывного образования новых зародышей.

В растворе происходит непрерывное объединение молекул (ионов) в большие или меньшие группы, которые сразу же распадаются, если их растворимость оказывается выше концентрации раствора.

Пока частицы не достигнут величины, при которой действующие на мо-

лекулу в решетке силы начнут преобладать над силами, пытающимися вернуть эту частицу в раствор, стабильная кристаллическая фаза не возникнет. Статическая вероятность возникновения достаточно крупной группировки молекул вблизи кривой насыщения очень мала, и оно становится возможным только при достаточном пересыщении раствора. Кривая, которая идет приблизительно параллельно кривой растворимости (рисунок 8.1 и 8.2), называется границей метастабильной области, кривой максимального пересыщения или границей лабильного (неустойчивого) пересыщения (граница метастабильности не является физико-химической характеристикой системы, так как она зависит от чистоты раствора, гидравлических условий, наличия твердой фазы и ряда других факторов). Вместе с кривой растворимости она делит область существования растворов на три части: *стабильная* область ненасыщенных растворов – ниже кривой растворимости; *метастабильная* область, где преимущественно происходит рост кристаллов без значительного образования новых центров кристаллизации и *лабильную* область, расположенную выше кривой максимального пересыщения, где преобладает образование кристаллических зародышей.

Равновесное состояние определяется концентрацией насыщенного раствора, то есть растворимостью, которая обычно выражается в г/дм или кг/м ( $c$ ), в молях ( $x$ ), в массовых процентах ( $C$ ) или числом граммов растворенного вещества в 100 г растворителя. Для указанных величин можно записать следующие переходные формулы:

$$c = 0.01 \cdot \rho \cdot C; \quad c = \frac{\rho \cdot s}{100 + s}; \quad c_i = \frac{\rho \cdot x \cdot M_i}{\sum x_i \cdot M_i}, \quad (8.6)$$

где  $\rho$  – плотность раствора, кг/м;

$M_i$  – мольная масса  $i$ -го компонента раствора.

Из химического условия равновесия следует

$$\frac{dx_2^{\text{нас}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{расм},2}}{T \left( \frac{\mu_2}{x_2} \right)_{T,P}}, \quad (8.7)$$

где  $\Delta H_{\text{расм},2}$  – дифференциальная теплота растворения твердого вещества в растворе данного состава;

$x_2$  – состав раствора.

Учитывая, что  $\left( \frac{\mu_2}{x_2} \right)_{T,P} = \frac{R \cdot T}{x_2}$  и равенство дифференциальной теплоты

растворения теплоте плавления растворенного вещества  $\Delta H_{\text{расм},2} = \Delta H_{\text{пл},2}$ , получим зависимость растворимости от температуры:

$$\frac{d \ln(x_2^{\text{нас}})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл},2}}{R \cdot T^2}. \quad (8.8)$$

Это уравнение называется уравнением Шредера. Интегрируя его в пределах от 1 до  $x_2$  и от  $T_{\text{пл},2}$  до  $T$  (считая  $\Delta H_{\text{пл},2} = \text{const}$ ), получим

$$\ln(x_2^{\text{нас}}) = - \frac{\Delta H_{\text{пл},2} \cdot (T_{\text{пл},2} - T)}{R \cdot T_{\text{пл},2} \cdot T}. \quad (8.9)$$

Из уравнения следует, что растворимость твердого тела в идеальном растворе не зависит от природы растворителя она тем больше, чем больше  $\Delta H_{\text{пл},2}$  и тем меньше  $(1/T - 1/T_{\text{пл},2})$ .

Для неидеального раствора вместо концентрации раствора используют активность  $a_2$ :

$$\frac{d \ln(x_2^{\text{нас}})}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{расм},2}}{R \cdot T^2 \cdot \left( \frac{\ln(a_2)}{x_2} \right)_{T,P}}. \quad (8.10)$$

В данном случае  $\Delta H_{\text{расм},2}$  является функцией состава системы. Обычно процесс растворения является эндотермическим, и с повышением температуры растворимость повышается (см. рисунок 8.1).

В случае экзотермического процесса растворения с повышением температуры растворимость уменьшается (например, у безводного сульфата натрия).



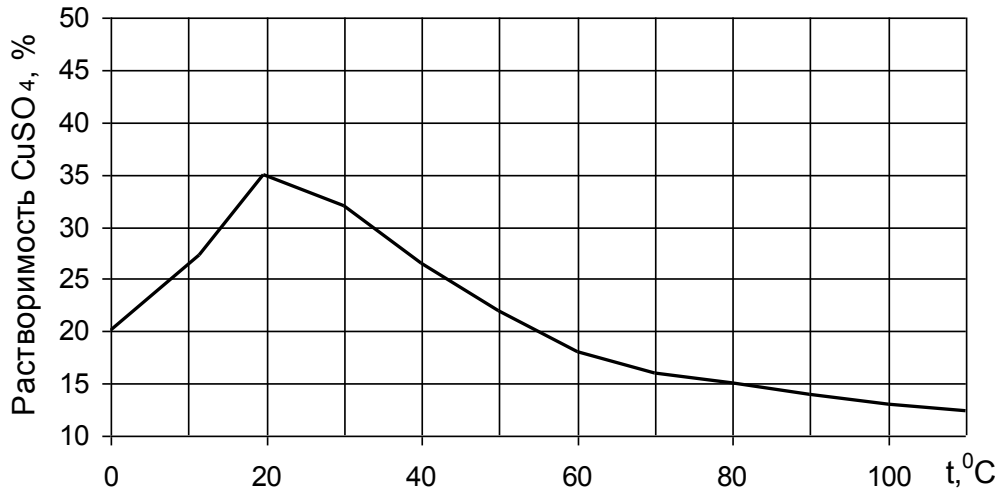
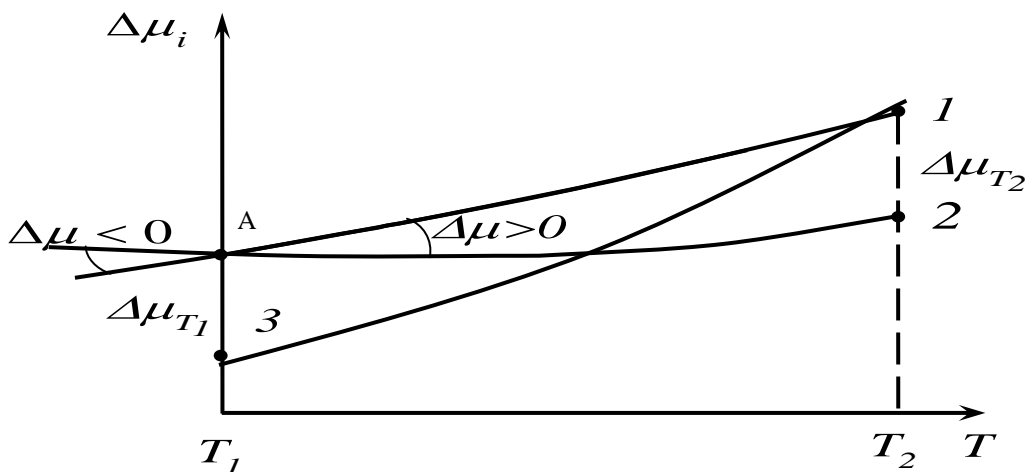


Рисунок 8.1 – Растворимость  $\text{CuSO}_4$  (масс. проценты) в зависимости от температуры

Зависимость химического потенциала от температуры приведена на рисунке 8.2. Для веществ, растворимость которых возрастает с увеличением температуры (кривая 2) температура  $T_1$  является температурой насыщения раствора компонентом для данной активности. В т. А выполняется химическое условие равновесия. При повышении температуры химический потенциал вещества в растворе меньше химического потенциала индивидуального вещества, то есть возникает разность химических потенциалов, обуславливающая возможность до растворения вещества (участок 1-2).



1 –  $\mu_i$  индивидуального вещества; 2 –  $\mu_i$  вещества, растворимость которого возрастает с увеличением температуры; 3 –  $\mu_i$  вещества, растворимость которого уменьшается с увеличением температуры

Рисунок 8.2 – Политерма - изоактивата химического потенциала

При уменьшении растворимости с повышением температуры насыщение раствора достигается при данной активности при температуре  $T_2$ .

### Методика проведения эксперимента

Кристаллизацию можно проводить различными способами:

- медленное охлаждение раствора, при этом зародышей (начальные крошечные кристаллы) образуется немного, и, постепенно обрастая частичками, они приобретают правильную форму;
- постепенное удаление воды (испарение).

Первый метод используется для получения затравки, из которой по второму методу выращивают кристалл.

Приготовить около  $10 \text{ см}^3$  горячего насыщенного раствора  $\text{CuSO}_4$  (для этого воспользоваться графиком зависимости растворимости  $\text{CuSO}_4$  от температуры), считая плотность раствора за единицу.

Необходимую массу кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  рассчитать по формуле:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = m_p \cdot w(\text{CuSO}_4) \cdot \frac{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4)},$$

где  $m_p$  – необходимая масса раствора, г;

$w(\text{CuSO}_4)$  – доля  $\text{CuSO}_4$  в насыщенном растворе при температуре раствора (см. рисунок 2);

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  и  $M(\text{CuSO}_4)$  – молярные массы кристаллогидрата и медного купороса.

Приготовленный раствор залить в пробирку, закрыть ее пробкой, а сверху - ватой. Оставить ее на несколько часов (5 - 6), затем слить раствор в отдельную посуду и вытряхнуть кристаллы. Выбрать самый крупный (остальные пересыпать в колбу и залить оставшимся раствором). Периодически туда подливать чистую холодную кипяченую воду и следить, чтобы на дне всегда были кристаллы. Выбранный кристалл обвязать ниткой и опустить в кристаллизатор (банка или химический стакан), залить насыщенным раствором  $\text{CuSO}_4$  и периодически подливать его. По результатам наблюдений сделать выводы о проведенной работе.

## Контрольные вопросы

1. Приведите известные вам выражения правила фаз Гиббса.
2. Назовите условия равновесия гетерогенной системы.
3. Назовите основное условие кристаллизации.
4. Укажите способы проведения процесса кристаллизации? Для чего используется каждый из них?
5. Изобразите графически изменение концентрации раствора при охлаждении.
6. Что называется растворимостью? В каких единицах измерения она может выражаться?
7. Приведите уравнение зависимости растворимости от температуры для случая идеального и неидеального растворов.
8. Как изменяется химический потенциал веществ в зависимости от температуры в случае эндо- и экзотермического процесса растворения?

## Список литературы

### 1. Перечень основной литературы:

1. Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб.пособие. – М.: Академия, 2012
2. Калекин, В. С. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии : учебное пособие / В. С. Калекин. - 2-е изд., перераб. и доп. - Омск : Изд-во ОмГТУ, 2006. - 92с. - Библиогр.: с. 89. - ISBN 5-8149-0368-6,

### 2. Перечень дополнительной литературы:

Дополнительная литература

- 1 Абалони Б.Е. Основы химических производств: учебное пособие / Б.Е. Абалони, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди. - М.: Химия, 2001. - 472 с. - Библиогр.: с. 472
- 2 Химическая технология неорганических веществ: Учебное пособие. Рек. МО. Т.1 / Под ред. Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М: Высш. шк., 2002. - 688с.

### Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Невинномысский технологический институт (филиал)

***МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ***

по выполнению практических занятий  
по дисциплине «Теоретические основы химической технологии»  
для студентов заочной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Теоретические основы химической технологии». Указания предназначены для студентов заочной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Л.В. Москаленко, канд. техн. наук, доцент.*

*Е.В. Вернигорова, ассистент*

*Отв. редактор*

*А.И. Свидченко, канд. техн. наук, доцент.*

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Практическое занятие 1. Основные показатели химико-технологического процесса	6
2	Практическое занятие 2. Материальный баланс химико-технологического процесса	12
3	Практическое занятие 3. Тепловой баланс химико-технологического процесса	18
4	Практическое занятие 4. Определение энергии активации химической реакции различными методами	25
5	Практическое занятие 5. Фазовое равновесие однокомпонентных систем	32
6	Практическое занятие 6. Фазовое равновесие двухкомпонентных систем.	39
7	Практическое занятие 7. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем	47
8	Практическое занятие 8. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем с кристаллогидратом	53
9	Практическое занятие 9. Графические расчеты по диаграммам четверных систем	58
	Список литературы	65

## ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Дисциплина «Теоретические основы химической технологии» ставит своей целью усвоение студентами общих закономерностей протекания основных процессов химической технологии неорганических веществ, формирование навыков вычисления свойств отдельных веществ и химических систем, определения возможности протекания процесса, вычисления скорости химических взаимодействий, расчета материального и теплового балансов процессов, возможность оценивать выход продукта и его чистоту.

Задачами курса являются:

- формирование у будущих специалистов навыков анализа и расчета химико-технологических систем;
- расширение массива методов определения свойств и особенностей физико-химических систем (ФХС) положенных в основу ХТП важнейших производств неорганических веществ;
- получение навыков создания и применения модели ФХС, для расчета и выбора оптимального значения термодинамических и кинетических параметров, а так же материального баланса.

Дисциплина закладывает теоретические основы, на которых будет базироваться изучение последующих специальных дисциплин и работа инженера-технолога на производстве.

## ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ОСВОЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ

Студент после изучения дисциплины должен уметь:

- рассчитать основные показатели физико-химических систем;
- рассчитывать значения термодинамических параметров реакций при любых значениях температуры;
- определить и обосновать оптимальные технологические параметры и показатели процесса, влияние различных факторов на состояние равновесия в системе;
- проанализировать гетерогенные фазовые равновесия систем.



## ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Приобретаемые компетенции ООП при освоении материала предлагаемого раздела – ПК-1 способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции. Изучив этот материал, бакалавр будет: обладать культурой мышления, способностью к обобщению, готов к анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения. Способен и готов использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования; использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире; к составлению математических моделей типовых профессиональных задач, нахождению способов их решения и интерпретированию профессионального (физического) смысла полученного математического результата. Сможет применять аналитические и численные методы решения поставленных задач, использовать современные информационные технологии, проводить обработку информации с использованием прикладных программ деловой сферы деятельности; использовать сетевые компьютерные технологии и базы данных в своей предметной области, пакеты прикладных программ для расчета технологических параметров оборудования; анализировать технологический процесс как объект управления; планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, математически моделировать физические и химические процессы и явления, выдвигать гипотезы и устанавливать границы их применения. Способен использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности.

## **Практическое занятие 1. Основные показатели химико-технологического процесса**

**Цель занятия:** Научить студентов проводить расчеты с использованием основных показателей химико-технологического процесса.

### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** К основным показателям ХТП относятся:

- степень превращения (глубина превращения, степень конверсии);

- селективность (избирательность);
- выход продукта;
- расходные коэффициенты.

1. *Степень превращения* – характеризует полноту использования сырья по всем направлениям. Она определяется как отношение количества вступившего в реакцию (превращенного) реагента к его начальному количеству.



Для этой реакции степень превращения вещества А будет рассчитана следующим образом:

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} = \frac{F - P}{F}, \quad (1)$$

где  $N_{A,0}$ ,  $F$  – число молей или масса реагента А, подаваемого в реактор в единицу времени;

$N_A$ ,  $P$  – то же (число молей или масса) на выходе из реактора, не превращенное сырьё.

2. *Селективность* характеризует направление превращения сырья, доля превращенного сырья, которая пошла на целевой продукт от всего превращенного сырья. Интегральная селективность для стехиометрического уравнения определяется по формулам:

$$S_{B(A)} = \frac{G_B}{F - P} \cdot \frac{aM_A}{bM_B}; \quad S_{B(A)} = \frac{F_{A(B)}}{F - P}; \quad F_{A(B)} = G_B \cdot \frac{aM_A}{bM_B}, \quad (2)$$

где  $F_{A(B)}$  – количество исходного реагента А, превратившегося в продукт В.

Аналогично рассчитывается селективность образования других продуктов

$$\sum S_{i(A)} = 1 \text{ или } 100\%.$$

3. *Выход продукта*. Различают несколько понятий. Абсолютное количество полученного продукта (кг, моль), но чаще этот показатель выражают в % на взятое сырьё.

Бывает химический выход и технологический.

Химический ( $\Phi$ ) – для характеристики только реакционного аппарата.  $\Phi$

– отношение фактически полученного продукта к его теоретическому (максимально возможному, рассчитанному по стехиометрическому уравнению основной реакции).

$$\Phi_B = \frac{G_B}{G_{B, \max}}, \quad (3)$$

где  $G_{B, \max}$  – рассчитанное по стехиометрическому уравнению реакции.

Если в реакции два и более веществ (I), то различают выход целевого продукта по исходному веществу  $A$  ( $\Phi_{A(B)}$ ) и по веществу  $Y$  ( $\Phi_{A(Y)}$ ). Для реакции типа



$$G_{B, \max} = F \cdot \frac{bM_B}{aM_A},$$

а выход продукта на пропущенное сырье составит

$$\Phi_B^{\text{проп}} = \frac{G_B}{F \cdot \frac{bM_B}{aM_A}}. \quad (4)$$

Для простых необратимых реакций  $\Phi_{B, \max} = 1$ , т.е.  $F = G_B$ .

#### 4. Связь $X_A$ , $S_B$ и $\Phi_B$ .

Для простой реакции типа  $A \rightarrow B$ :

$$\Phi_{B(A)}^{\text{проп}} = 1.$$

Для сложной реакции (последовательной, параллельной):

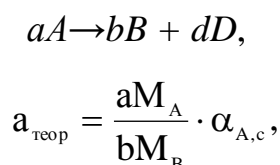
$$\Phi_{B(A)}^{\text{проп}} = X_A \cdot S_{B(A)}.$$

Иногда используют понятие – *выход продукта на превращенное сырьё*. В этом случае  $G_{B, \max}$  рассчитывают по уравнению, в котором вместо  $F$  (пропущенное сырье) подставляют  $F - P$  (превращенное сырье):

$$G_{B, \max} = (F - P) \cdot \frac{bM_B}{aM_A} \Rightarrow \Phi_{B(A)}^{\text{прев}} = \frac{G_B}{(F - P) \cdot \frac{bM_B}{aM_A}} \Rightarrow \Phi_{B(A)}^{\text{прев}} = S_{B(A)}.$$

5. *Расходные коэффициенты* – затраты сырья, реагентов или энергии на производство целевого продукта.

Расходный коэффициент *по сырью* – отношение количества сырья, затраченного на проведение ХТП, к количеству полученного целевого продукта. Различают теоретические и практические расходные коэффициенты. Теоретические рассчитываются по уравнению реакции. Для реакции вида



где  $\alpha_{A,c}$  – массовая доля компонента А в сырье.

Практические расходные коэффициенты рассчитываются исходя из материального баланса процесса.

Для открытых систем

$$a_{\text{пр}} = \frac{F}{G_B \cdot \alpha_{A,c}} \quad \text{или} \quad a_{\text{пр}} = \frac{a_{\text{теор}}}{S_{B(A)} \cdot X_A} = \frac{a_{\text{теор}}}{\Phi_{B(A)}},$$

для циркуляционных систем

$$a_{\text{пр}} = \frac{F - P}{G_B \cdot \alpha_{A,c}} \quad \text{или} \quad a_{\text{пр}} = \frac{a_{\text{теор}}}{S_{B(A)}}.$$

Из уравнений вытекает, что всегда  $a_{\text{пр}} > a_{\text{теор}}$ , т.к.  $X_A < 1$  и  $S_B < 1$ .

Для циркуляционных процессов в несколько стадий учитывают селективность каждой стадии.

$$a_{\text{пр}} = a_{\text{теор}} / (S_1 \cdot S_2 \cdot \dots \cdot S_n).$$

С учетом потерь

$$a^n = a_{\text{пр}} \left( 1 + \frac{P_s}{100} \right),$$

где  $P_s$  – потери на всех стадиях, %.

Если потери отнесены к целевому продукту, то

$$a^n = a_{\text{пр}} \left( 1 - \frac{P_B}{100} \right),$$

где  $P_B$  – потери целевого продукта, %.

### Задача 1

В процессе пиролиза метана, с целью получения ацетилена в печь пиролиза было подано  $2000 \text{ м}^3$  метана. Газ пиролиза содержит  $570 \text{ кг}$  метана и  $533 \text{ кг}$  ацетилена. Определить степень превращения метана, селективность образования ацетилена и выход ацетилена.

#### Решение

1. Для определения степени превращения найдем массу исходного метана:

$$F = \frac{V_{\text{CH}_4}}{22,4} \cdot M_{\text{CH}_4} = \frac{2000}{22,4} \cdot 16 = 1429 \text{ кг},$$

количество прореагировавшего метана:

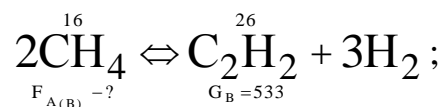
$$P = 570 \text{ кг}$$

$$F - P = 1429 - 570 = 859 \text{ кг}.$$

Тогда степень превращения

$$X_A = \frac{F - P}{F} = \frac{859}{1429} \cdot 100 = 60,1 \text{ \%}.$$

2. Найдем селективность образования ацетилена из метана, для этого по уравнению реакции определим количество метана, превратившегося в ацетилен:



$$F_{A(B)} = G_B \cdot \frac{aM_A}{bM_B} = \frac{533 \cdot 2 \cdot 16}{26} = 656 \text{ кг};$$

$$S_{B(A)} = \frac{F_{A(B)}}{F - P} = \frac{656}{859} \cdot 100 = 76,4 \text{ \% (масс.)}.$$

3. Теоретически возможно из такого количества метана получить ацетилен:

$$G_{B, \text{макс}} = F \cdot \frac{bM_B}{aM_A} = 1429 \cdot \frac{26}{2 \cdot 16} = 1161 \text{ кг}.$$

Выход ацетилена составит:

$$\Phi_B = \frac{G_B}{G_{B, макс}} = \frac{533}{1161} \cdot 100 = 45,9 \%$$

Вопросы и задания

1. Для алкилирования бензола используют бутан-бутиленовую фракцию, объемная доля бутена в которой равна 0,5. Определить объем алкилирующей фракции, необходимый для получения 2000 кг втор-бутилбензола, если селективность по втор-бутилбензолу составляет 90%.

2. Тепловой эффект процесса получения трихлорметана газофазным хлорированием метана равен 309 кДж/моль; площадь поверхности змеевиков для снятия реакционной теплоты 35 м<sup>2</sup>; коэффициент теплопередачи 92 Вт/м<sup>2</sup>•К; средний температурный напор 125 К. Определить часовую производительность реактора по трихлорметану.

3. В результате прямой перегонки нефти получено в час 52000 кг бензиновой фракции (58-93 °С), массовые доли компонентов в которой равны: парафины 4,9 %, непредельные 37,9 %, ароматические 56,2 %, нафтены 1 %. Определить компонентный состав фракции и массовый расход нефти, если выход фракции составляет 62 % от общего расхода нефти, поступающей на установку прямой перегонки.

4. В процессе дегидрирования бутена степень конверсии сырья составляет 30%, а селективность по бутадиену равна 62%. Определить массу бутадиена, получаемого из 6800 м<sup>3</sup> бутена.

5. Степень конверсии этилена в процессе его прямого окисления равна 45%; объем этилена, израсходованного в процессе, составляет 1800 м<sup>3</sup>. Определить селективность по этиленоксиду, если масса этиленоксида равна 690 кг.

6. Определить объем пропилена, образующегося при пиролизе 1000 кг н-бутана, если степень конверсии н-бутана 90%, а селективность по пропилену 20%. Пиролиз н-бутана до пропилена  $C_4H_{10} = C_3H_6 + CH_4$

## **Практическое занятие 2. Материальный баланс химико-технологического процесса**

**Цель занятия:** Приобретение основ составления материального баланса процесса.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

**Знать:**

- в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

**Уметь:**

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

**Владеть:**

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

### **Наименование формируемых компетенций**

<b>Индекс</b>	<b>Формулировка:</b>
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** Порядок расчета материального баланса:



1. Если производительность установки дается по готовой продукции, необходимо найти производительность по сырью.

$$F = G_B \cdot \frac{aM_A}{bM_B \cdot X_A \cdot S_B},$$

где  $M_A, M_B$  – молекулярные массы сырья и целевого продукта;

$F, G_B$  – количество сырья и готового продукта химически чистых;

$X_A$  – степень конверсии сырья;

$S_B$  – селективность превращения сырья в целевой продукт.

$$G_B = G_B' \cdot a,$$

где  $G_B'$  – готовый продукт, содержащий примеси;

$a$  – содержание в готовой продукции целевого компонента.

$$G_B' = \frac{G_B(100 + \Pi)}{100},$$

где  $\Pi$  – потери в процессе.

2. Используя степень превращения ( $X_A$ ) и селективности по всем направлениям ( $S_i$ ), рассчитывают количество сырья, не вступившего в реакции, и количество сырья, превращенного по всем направлениям.

$$P = F \cdot (1 - X_A),$$

$$F_{цел} = (F - P) \cdot S_B, F_I = (F - P) \cdot S_I, \dots \text{ и т.д.}$$

После этого сводится материальный баланс по сырью.

$$F = P + F_{цел} + F_I + \dots + F_n.$$

В этом балансе невязки не может быть.

3. Расчет по уравнениям реакций на основании баланса по сырью. Определяется количество вспомогательного сырья и всех продуктов реакции. Составляется баланс по каждой реакции.

4. Составляется материальный баланс установки путем суммирования всех балансов по реакциям.

### Задача 1

Составить материальный баланс процесса дегидрирования пропана. Про-

изводительность по сырью 100 кг/час ( $F'$ ), состав сырья: пропан – 90 % ( $a$ ), этан – 10%. Степень превращения пропана  $X_A=0,6$ . Селективность превращения сырья по основной реакции  $S_B = 80$  %. Селективность превращения сырья в метан 15 %, в углерод 5 %.

### Решение

1. Определяем производительность по чистому сырью

$$F = F' \cdot X_A = 100 \cdot 0,9 = 90 \text{ кг/час.}$$

2. Превращенное и не превращенное сырьё

$$F - P = F \cdot X_A = 90 \cdot 0,6 = 54 \text{ кг/час,}$$

$$P = F \cdot (1 - X_A) = 90 \cdot 0,4 = 36 \text{ кг/час.}$$

3. Определим количество пропана, вступившего по каждой реакции:

$$F_{\text{цел}} = (F - P) \cdot S_B = 54 \cdot 0,8 = 43,2 \text{ кг,}$$

$$F_1 = (F - P) \cdot S_1 = 54 \cdot 0,15 = 8,1 \text{ кг,}$$

$$F_2 = (F - P) \cdot S_2 = 54 \cdot 0,05 = 2,7 \text{ кг.}$$

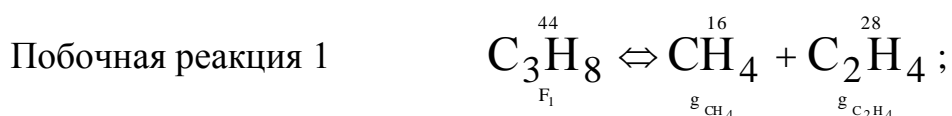
$$F - P = F_{\text{цел}} + F_1 + F_2 = 43,2 + 8,1 + 2,7 = 54 \text{ кг.}$$

4. Определим количество вспомогательных реагентов и побочных продуктов по каждой реакции.



$$G_B = F_B \cdot \frac{M_{C_3H_6}}{M_{C_3H_8}} = 43,2 \cdot \frac{42}{44} = 41,24 \text{ кг;}$$

$$g_{H_2}^1 = F_B \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{C_3H_8}} = 43,2 \cdot \frac{2}{44} = 1,96 \text{ кг.}$$



$$g_{C_2H_4} = F_1 \cdot \frac{M_{C_2H_4}}{M_{C_3H_8}} = 8,1 \cdot \frac{28}{44} = 5,15 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{CH}_4} = F_1 \cdot \frac{M_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 8,1 \cdot \frac{16}{44} = 2,95 \text{ кг.}$$



$$g_{\text{C}} = F_2 \cdot \frac{3M_{\text{C}}}{M_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 2,7 \cdot \frac{3 \cdot 12}{44} = 2,2 \text{ кг;}$$

$$g_{\text{H}_2}^2 = F_2 \cdot \frac{4M_{\text{H}_2}}{M_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 2,7 \cdot \frac{4 \cdot 2}{44} = 0,5 \text{ кг.}$$

Сведем все полученные результаты в таблицу 1 материального баланса.

Таблица 1 – Материальный баланс

Приход							Расход					
п/п	Сырье	кг/ч	% масс.	м <sup>3</sup> /ч	кмоль /ч	% об.	Продукты	кг/ч	% масс.	м <sup>3</sup> /ч	кмоль /ч	% об.
1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	90,00	90,00	45,82	2,05	90,31	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	41,24	41,24	21,99	0,98	25,08
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,00	10,00	5,09	0,23	9,69	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,15	5,15	4,12	0,18	4,70
3							CH <sub>4</sub>	2,95	2,95	4,13	0,18	4,71
4							C	2,20	2,20	4,11	0,18	4,68
5							H <sub>2</sub>	2,46	2,46	27,55	1,23	31,42
								54,00	54,00	61,90	2,76	70,59
6							C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	36,00	36,00	18,33	0,82	20,90
7							C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,00	10,00	7,47	0,33	8,51
	Итого	100,0	100,0	50,91	2,27	100,0	Итого	100,0	100,0	87,70	3,92	100,0

### Вопросы и задания

1. Рассчитать материальный баланс производства хлора методом электролиза водного раствора хлорида натрия:  $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$   
 Концентрация NaCl в растворе 310 г/дм<sup>3</sup>, плотность раствора при условиях электролиза 1,17 кг/м<sup>3</sup>, степень разложения 50%. Побочные процессы в расчет не принимать. расчет вести на 1000 м<sup>3</sup> хлора.

2. Составить материальный баланс производства кальцинированной соды аммиачным пособом, который протекает по реакциям:



Производительность установки производства соды 100 тонн.

Состав рассола, % (масс.): NaCl – 25; NH<sub>3</sub> – 6,8; H<sub>2</sub>O – 68,2.

Содержание углекислого газа, % (об.): CO<sub>2</sub> – 68, N<sub>2</sub> – 32.

Потери CO<sub>2</sub>, % (масс.): 5.

Конверсия CO<sub>2</sub> - 65%.

3. Рассчитать материальный баланс следующего процесса:

Основная реакция  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Побочная реакция  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Производительность реактора П = 7600 т/год

число дней работы реактора в году, n = 300

Технологический выход продукта, f = 900%

Мольное соотношение исходных реагентов, A:B = 1:7

Степень превращения, X<sub>A</sub> = 85%

Селективность основной реакции, Φ = 96%

Состав исходного реагента А, % масс.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 96

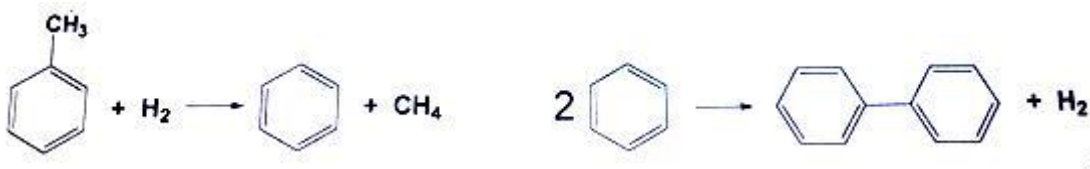
H<sub>2</sub>O (примесь) = 4

Состав исходного реагента В, % масс.

CH<sub>3</sub>COOH = 99

HCOOH = 1

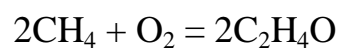
4. Составить материальный баланс процесса гидродеалкилирования 1500 кг толуола в бензол, протекающего в паровой фазе при температуре 100 К и давлении 5 МПа по следующей схеме последовательно-параллельных реакций:



если процесс идет при 5,2-кратном мольном избытке водорода до степени превращения толуола 80,7%, с селективностью в целевой продукт по толуолу 95%.

5. Составить материальный баланс производства оксида этилена прямым

каталитическим окислением этилена воздухом. Состав исходной газовой смеси в %об: этилен - 2,5, воздух - 97,5. Степень окисления этилена  $X=0,6$ . Расчет вести на 1,5т оксида этилена. Для расчета принять состав воздуха [%об]. Окисление этилена происходит по реакции:



### **Практическое занятие 3. Тепловой баланс химико-технологического процесса**

**Цель занятия:** Приобретение основ составления теплового баланса процесса.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

#### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** Энергетический (тепловой) баланс любого аппарата может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии процесса. Энергетический баланс составляется на основе закона сохранения энергии, в соответствии с которым в замкнутой системе сумма всех

видов энергии постоянна. Уравнение теплового баланса:

$$\sum Q_{\text{пр}} = \sum Q_{\text{расх}}$$

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и др.), происходящих в аппарате, с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс подобно материальному выражают в виде таблиц и диаграмм, а для расчета используют следующее уравнение

$$Q_{\text{т}} + Q_{\text{ж}} + Q_{\text{г}} + Q_{\text{ф}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{п}} = Q'_{\text{т}} + Q'_{\text{ж}} + Q'_{\text{г}} + Q'_{\text{ф}} + Q'_{\text{р}} + Q'_{\text{п}}, \quad (5)$$

где  $Q_{\text{т}}$ ,  $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_{\text{г}}$  – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно;  $Q'_{\text{т}}$ ,  $Q'_{\text{ж}}$ ,  $Q'_{\text{г}}$  – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и непрореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном видах;  $Q_{\text{ф}}$  и  $Q'_{\text{ф}}$  – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением теплоты соответственно;  $Q_{\text{р}}$  и  $Q'_{\text{р}}$  – количество теплоты в результате экзо- и эндотермических реакций;  $Q_{\text{п}}$  – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (дымовыми газами, нагретым воздухом, сжиганием топлива и т.д.);  $Q'_{\text{п}}$  – потери теплоты в окружающую среду, а также отвод ее через холодильники, помещенные внутри аппарата.

Величины  $Q_{\text{т}}$ ,  $Q_{\text{ж}}$ ,  $Q_{\text{г}}$ ,  $Q'_{\text{т}}$ ,  $Q'_{\text{ж}}$  и  $Q'_{\text{г}}$  рассчитывают для каждого вещества, поступающего в аппарат и выходящего из него, по формуле

$$Q = G \cdot c \cdot t, \quad (6)$$

где  $G$  – количество вещества;

$c$  – средняя теплоемкость этого вещества;

$t$  – температура, отсчитанная от какой-либо точки (от  $0^{\circ}\text{C}$ ).

Теплоемкости газов [Дж/(моль·К)], участвующих в процессе, для данной температуры ( $T$ , К) можно подсчитать, пользуясь формулой:

$$c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2.$$

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в фор-

мулу (6) подставляют теплоемкость смеси  $c_{см}$ , которая может быть найдена по закону аддитивности. Так, для смеси трех веществ в количестве  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$ , имеющих теплоемкости  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$ ,

$$c_{см} = (G_1c_1 + G_2c_2 + G_3c_3)/(G_1 + G_2 + G_3).$$

Суммарная теплота физических процессов, происходящих в аппарате, может быть рассчитана по уравнению

$$Q_{\phi} = G_1r_1 + G_2r_2 + G_3r_3, \quad (7)$$

где  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  – количества компонентов смеси, претерпевших фазовые переходы в данном аппарате;

$r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  – теплота фазовых переходов.

Аналогично рассчитывают расход теплоты на те физические процессы, которые идут с поглощением теплоты ( $Q'_{\phi}$ ): десорбция газов, парообразование, плавление, растворение и т. п.

Тепловые эффекты химических реакций могут быть рассчитаны на основе теплот образования веществ, участвующих в реакции по законам Гесса и Кирхгоффа.

Подвод теплоты в аппарат  $Q_{п}$  можно учитывать по потере количества теплоты теплоносителем, например, греющей водой ( $G_{всв}$ )

$$Q_{п} = G_{в} \bar{c}_{в} (t_{нач} - t_{кон}), \quad (8)$$

паром

$$Q_{п} = G \cdot r$$

или же по формуле теплопередачи через греющую стенку

$$Q_{п} = k_{т} F (t_{г} - t_{х}) \tau, \quad (8)$$

где  $k_{т}$  – коэффициент теплопередачи;

$F$  – поверхность теплообмена;

$t_{г}$  и  $t_{х}$  – соответственно средняя температура греющего (воды, пара и т. п.) и нагреваемого (холодного) вещества в аппарате;

$\tau$  – время.

По этой и другим формулам теплопередачи можно также рассчитать отвод теплоты от реагирующей смеси в аппарате или потерю теплоты в окружающую среду ( $Q'_{п}$ ). Эту статью расхода теплоты часто вычисляют по изменению



количества теплоты хладагента, например, охлаждающего воздуха или воды.

Теплоту (тепловой поток) (Вт), полученную при сжигании топлива или при превращении электрической энергии в тепловую за единицу времени (например, секунду), подсчитывают по формулам:

$$\text{для пламенных печей } Q_{\text{пт}} = BQ_n^p,$$

$$\text{для электрических печей } Q_{\text{пт}} = N\beta,$$

где  $B$  – расход топлива,  $\text{м}^3/\text{с}$  или  $\text{кг}/\text{с}$ ;

$Q_n^p$  – низшая теплота сгорания топлива,  $\text{Дж}/\text{м}^3$  или  $\text{Дж}/\text{кг}$ ;

$N$  – мощность печи, Вт;

$\beta$  – коэффициент.

### Задача 1

Составить тепловой баланс (на 1 ч. работы) стадии пиролиза уксусного ангидрида из ацетона, если имеются следующие данные:

$F = 24$  т/сут – производительность по уксусному ангидриду;

$T_2 = 800^\circ\text{C}$  – температура пиролиза;

$x = 0,25$  – степень превращения ацетона в кетен за один проход;

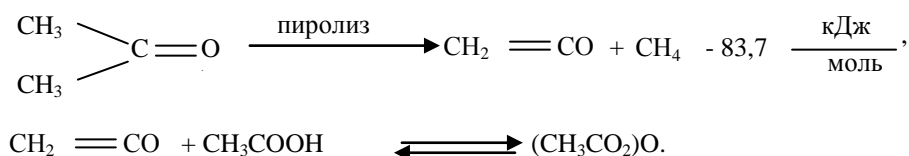
$q_{\text{исп}} = 553,5$  кДж/кг – теплота испарения ацетона;

$C_{p1} = 2,09$  кДж/кг – теплоемкость ацетона при  $T = 20^\circ\text{C}$ ;

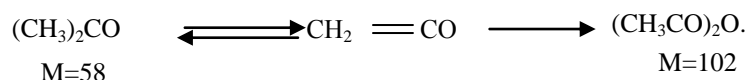
$C_{p2} = 2,26$  кДж/кг – теплоемкость реакционной смеси при  $800^\circ\text{C}$ .

Рассчитать количество природного газа (с содержанием  $\text{CH}_4$  – 98%;  $\text{N}_2$  – 2%) с теплотворной способностью для чистого метана  $q = 890310$  кДж/кмоль.

**Решение.** Стадии производства уксусного ангидрида из ацетона описываются реакциями:



1. Определим расход ацетона в соответствии с реакцией



$$F = 24 \text{ т/сут} = 1000 \text{ кг/ч.}$$

$$G = \frac{58 \cdot 1000}{102} = 568 \text{ кг/ч.}$$

2. С учетом степени превращения

$$G_1 = \frac{568}{0,25} = 2270 \text{ кг/ч.}$$

3. Приход теплоты с теплом физического потока:

$$Q_1 = C_p \cdot G \cdot t_{\text{вх}},$$

$$Q_1 = 2,09 \cdot 2270 \cdot 20 = 94886 \text{ кДж.}$$

4. Расход теплоты на испарение ацетона составит:

$$Q_2 = G_1 \cdot q_{\text{исп}},$$

$$Q_2 = 2270 \cdot 553,5 = 1256440 \text{ кДж.}$$

5. Расход теплоты в ходе химической реакции составит:

$$Q_p = \frac{G}{M},$$

$$Q_p = \frac{568}{58} \cdot 83,7 \cdot 10^3 = 818560 \text{ кДж.}$$

6. Расход теплоты с отходящими газами:

$$Q_3 = c_{p_2} \cdot G_1 \cdot T_2,$$

$$Q_3 = 2,26 \cdot 2270 \cdot 800 = 4104160 \text{ кДж.}$$

7. Суммарный расход теплоты:

$$\Sigma Q_{\text{расх}} = 1256440 + 818560 + 4104160 = 6179160 \text{ кДж.}$$

8. Определим количество метана, необходимое для сжигания в зоне реакции.

– теплота, выделившаяся при сжигании метана

$$Q_{\text{сж}} = Q_{\text{расх}} - Q_1 = 6179160 - 94886 = 6084274 \text{ кДж};$$

– количество метана

$$N = \frac{Q_{\text{сж}}}{q_{\text{сж}}} = \frac{6084274}{890310} = 6,84 \text{ кмоль}$$

или в пересчете на природный газ это составит:

$$V_{\text{пр.г.}} = \frac{6,84 \cdot 22,4}{0,98} = 156,5 \text{ м}^3.$$

Сведем полученные значения в таблицу теплового баланса установки пиролиза.

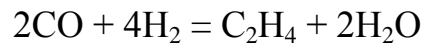
Приход			Расход		
Статьи	кДж	%	Статьи	кДж	%
Q <sub>1</sub>	94886	1,53	Q <sub>2</sub>	1256440	20,10
Q <sub>сж</sub>	6084274	98,47	Q <sub>p</sub>	818560	13,10
			Q <sub>3</sub>	4104160	66,80
Итого:	6179160	100,00	Итого:	6179160	100,00

### Вопросы и задания

1. Составьте материальный и тепловой баланс получения 980000т/год нитрата магния из порошка ПМК состава (%масс): оксид магния - 85%, карбонат магния - 10% песок кварцевый - 5%. Концентрация азотной кислоты - 63%. Принять потери на транспортировку и упаковку продукта в количестве 3% от производительности. Температура процесса 60 °С.
2. Рассчитать материальный и тепловой баланс печи для сжигания сероводорода. На сжигание подается газ следующего состава в расчете на сухой газ, % объемные: H<sub>2</sub>S = 91,3; SO<sub>2</sub> = 5,5; H<sub>2</sub> = 0,8; CH<sub>4</sub> = 0,9; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 0,5; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 0,5; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 0,5. Газ поступает в количестве 2250 м<sup>3</sup>/час; коэффициент избытка воздуха равен 2,5; -относительная влажность воздуха 60%.
3. Определите количество теплоты и теоретический расход воздуха при обжиге углистого колчедана, содержащего 35% серы и 5% углерода. Энтальпии горения колчедана и углерода соответственно равны 3415700 кДж/кмоль и 409872 кДж/кмоль. Расчет вести на 100 кг колчедана.
4. Рассчитать материальный и тепловой баланс трубчатой печи для конверсии природного газа. Состав природного газа, % объемные: CH<sub>4</sub>-97,8; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-0,5; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0,2; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-0,1; N<sub>2</sub>-1,4.  
-отношение пар-газ в исходной смеси 2,5;  
-степень конверсии газа по углероду -67%;

Расчет ведем на 100 м<sup>3</sup> природного газа (при нормальных условиях).

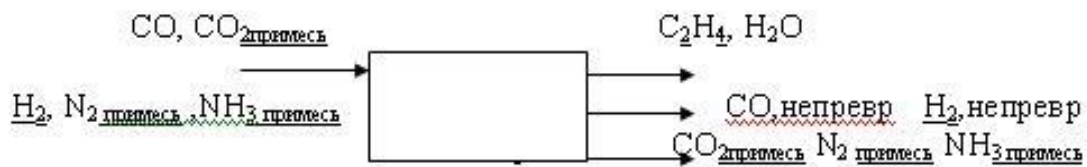
Материальный и тепловой баланс



CO – содержит 10% примеси CO<sub>2</sub>. Подается с избытком 1,1. H<sub>2</sub> – содержит 10% N<sub>2</sub> и 5% NH<sub>3</sub> Конверсия H<sub>2</sub> – 65%. Температуру реагентов применять 100 °С.

Расчет вести на 1т. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Схема движения материальных потоков



## **Практическое занятие 4. Определение энергии активации химической реакции различными методами.**

**Цель занятия:** Научиться определять энергию активации графическим и аналитическим методами.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Теоретические основы**

Скорость химической реакции ( $r$ ) принято выражать количеством (моль) одного из реагентов или продуктов, прореагировавших (или образовавшихся) в

единицу времени ( $\tau$ ) в единице реакционного пространства.

Например, для реакции  $A \rightarrow B$

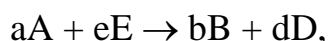
$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(A)}}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(B)}}{d\tau}. \quad (28)$$

Скорость химической реакции может быть измерена по любому компоненту, участвующему в реакции; она всегда положительна, поэтому знак перед производной  $dn_i/dt$  должен определяться тем, является ли вещество  $i$  исходным реагентом (тогда  $dn_i/dt$  отрицательна) или продуктом (тогда  $dn_i/dt$  положительна). В том случае, если реакция протекает при постоянном объеме, скорость определяют как изменение молярной концентрации  $C_i$  в единицу времени:

$$r_A = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(A)}}{d\tau} = \pm \frac{d(n_{(A)}/V)}{d\tau} = \frac{dC(A)}{d\tau}. \quad (29)$$

Функциональная зависимость  $r_i = f(C_A, C_E \dots C_i)$  скорости химической реакции от концентрации компонентов реакционной смеси называется кинетическим уравнением реакции. В химической кинетике принято делить химические реакции на элементарные и сложные (неэлементарные). Элементарными (одностадийными) называют реакции, осуществление которых связано с преодолением одного энергетического барьера при переходе из одного состояния реакционной системы в другое.

Для необратимой элементарной химической реакции, описываемой стехиометрическим уравнением



кинетическое уравнение в соответствии с законом действующих масс записывается в виде:

$$r = K \cdot C_A^a \cdot C_E^e, \quad (30)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции;

$a, e$  – порядки реакций по компонентам  $A$  и  $E$  соответственно (частные порядки);

$a + e = n$  – общий порядок реакции.

Простейшими типами сложных реакций являются параллельные и последовательные.

Если известен механизм сложной реакции (элементарные стадии, через которые она протекает), скорость реакции по одному из веществ – её участников – равна алгебраической сумме скоростей тех элементарных стадий, в которых это вещество принимает участие.

При определении знаков у членов этой суммы удобно пользоваться формальным правилом:

*производной концентрации данного компонента по времени  $dc/dt$  приписывают знак минус независимо от того, является ли компонент  $i$  исходным реагентом или продуктом реакции, скорости элементарных стадий, в которых компонент  $i$  расходуется (является реагентом), записывают в общей сумме со знаком плюс, скорости стадий, в которых компонент  $i$  образуется (является продуктом), – со знаком минус.*

Особенно важно изучение зависимости скоростей реакции от температуры потому, что температурная зависимость лежит в основе теоретического обоснования вывода для вычисления скорости химического процесса, поскольку температура является молекулярным свойством реагирующей системы. Именно по этой причине такой подход к изучению скорости реакции называют молекулярной кинетикой.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (31)$$

где  $k_{T_1}$ , и  $k_{T_2}$  – константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа);  $\gamma = 2 \div 4$ .

Если температура реакции изменяется в арифметической прогрессии  $T_2 - T_1 = 10n$ , то скорость реакции будет изменяться в геометрической прогрессии

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^n, \text{ например при } \gamma = 2 \quad k_{T_2} = k_{T_1} \cdot 2^n.$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{\text{он}}}{RT^2}, \quad (32)$$

а в интегральной форме

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{он}}}{2,303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right), \quad (33)$$

$$\lg k = -\frac{E_{\text{он}}}{2,303RT} + \text{const}, \quad (34)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_{\text{он}}}{2,303RT}}, \quad (35)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$k_0$  – постоянная (предэкспоненциальный множитель – учитывает число соударений, вероятность распада активного комплекса, пространственную ориентацию молекул);

$E_{\text{он}}$  – энергия активации (экспериментальная энергия активации).

$R$  – универсальная газовая постоянная, ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  кДж/моль);

$T$  – температура К.

Энергия активации и температурный коэффициент связаны уравнением

$$E = 2.303RT(T + 10) \lg \gamma_T / 10, \quad (36)$$

где  $\gamma_T$  – коэффициент Вант-Гоффа при температуре  $T$ .



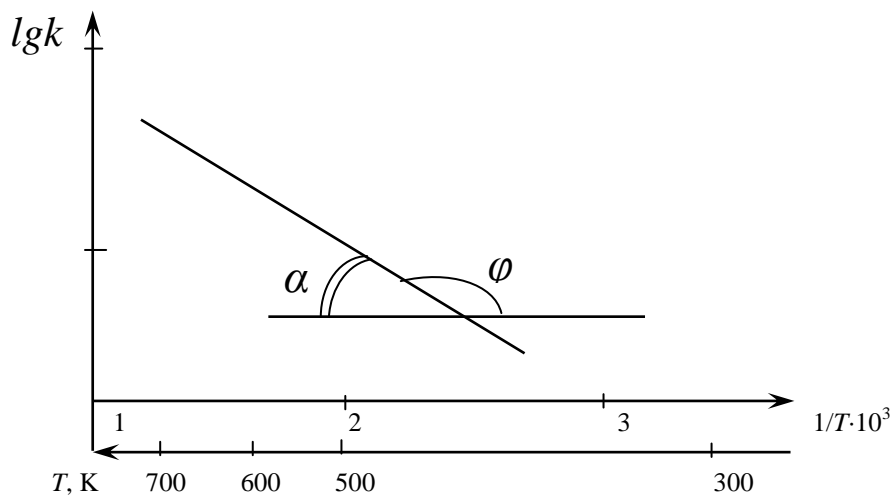


Рисунок 12 – Температурная зависимость константы скорости химической реакции

Часто уравнение Аррениуса представляют в виде линейной зависимости  $E$

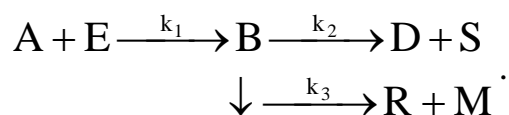
$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT. \quad (37)$$

Для определения значения энергии активации  $E_a$  графическим методом строится график в координатах  $\lg k - 1/T$  (рисунок 12).

$$E_a = -2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \varphi = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (38)$$

### Задача 1

Напишите выражение скорости реакции по каждому компоненту для сложной реакции



Эта реакция включает три стадии с константой скоростей соответственно  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ . Вторая и третья стадии являются последовательными по отношению к первой стадии и параллельными по отношению друг к другу

$$r_A = -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \cdot C_E,$$

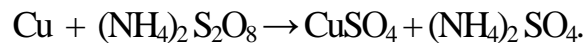
$$r_B = -\frac{dC_B}{d\tau} = k_2 \cdot C_B + k_3 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A \cdot C_E,$$

$$r_D = -\frac{dC_D}{d\tau} = -k_2 \cdot C_B,$$

$$r_M = -\frac{dC_M}{d\tau} = -k_3 \cdot C_B.$$

## Задача 2

Определите энергию активации реакции



Значения констант скоростей реакции для различных температур:

$T, \text{K}$	293,2	313,2	333,2
$k \cdot 10^3, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	9,6	18,16	39,96.

**Решение.** Определяем энергию активации  $E_a$  графическим методом, используя уравнение (37).

Представим экспериментальные данные в следующем виде:

$1/T \cdot 10^3$	3,411	3,193	3,001
$\lg k$	-2,018	-1,741	-1,398

и на их основании строим график (рис. 13). Откуда

$$\text{tg}\alpha = \frac{-2,02 - 1,50}{3,41 - 3,02} 10^3.$$

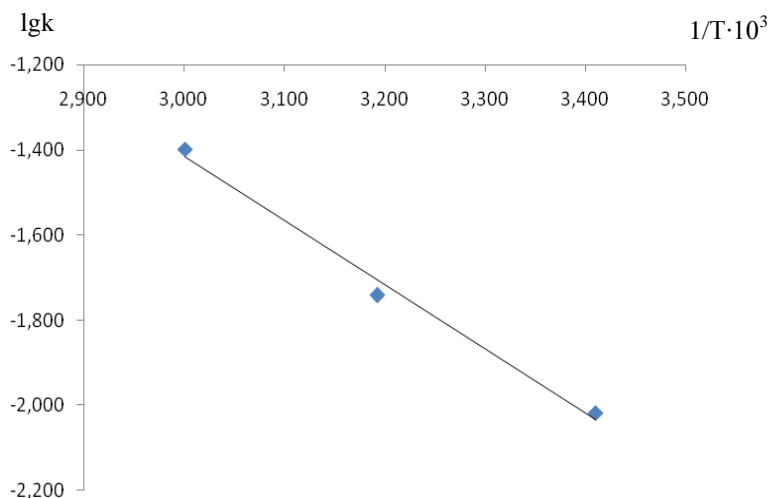


Рисунок 13 – Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для реакции окисления меди

Определяем энергию активации по уравнению (38):

$$E_a = -2,303 \cdot 8,314 \cdot \lg a = -2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{-2,02 - 1,50}{3,41 - 3,02} 10^3 = 25522,4 \text{ Дж/моль.}$$

Вопросы и задания.

**Задача 1.** Константа скорости некоторой реакции при 293 К равна  $0,055 \text{ мин}^{-1}$ , а при 313 К –  $0,165 \text{ мин}^{-1}$ . Определить энергию активации этой химической реакции.

**Задача 2.** Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 298 К за 30 мин, при 313 К – за 5 мин. Найти энергию активации реакции.

**Задача 3.** Определите энергию активации реакции окисления, для которой скорость реакции удваивается при повышении температуры от 300 до 310 К.

**Задача 4.** Энергия активации реакции окисления  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  равна 112,3 кДж/моль. Во сколько раз увеличится константа скорости этой реакции при повышении температуры от 973 до 1173 К?

**Задача 5.** Для реакции первого порядка период полураспада при 378 К равен 363 мин, энергия активации составляет 50 кДж/моль. Сколько времени потребуется для разложения 75 % исходного вещества при 450 К?

**Задача 6.** Используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, выведите связь между энергиями активации прямой и обратной реакций, предполагая, что обе реакции элементарные.

## **Практическое занятие 5. Фазовое равновесие однокомпонентных систем**

**Цель занятия:** Изучить влияние температуры и давления на фазовые переходы; применение уравнения Клаузиуса-Клайперона.

### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** Влияние давления на температуру фазового перехода описывает уравнение Клаузиуса-Клайперона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V_{\text{фп}}}. \quad (10)$$

Здесь  $\Delta V_{\text{фп}} = V_2 - V_1$  есть изменение молярного объема вещества при фазовом переходе (причем  $V_2$  относится к состоянию, переход в которое сопровождается поглощением теплоты). Уравнение Клаузиуса-Клапейрона позволяет объяснить наклон кривых равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы. Для переходов "жидкость – пар" и "твердое вещество – пар"  $\Delta V$  всегда больше нуля, поэтому кривые на диаграмме состояния, отвечающие этим равновесиям, всегда наклонены вправо (повышение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара). Поскольку молярный объем газа много больше молярного объема того же вещества в жидком или твердом агрегатном состоянии ( $V_{\text{г}} \gg V_{\text{ж}}, V_{\text{г}} \gg V_{\text{т}}$ ), уравнение (10) для частных случаев испарения и возгонки примет следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V_{\text{г}}}. \quad (11)$$

Для многих веществ скрытая теплота парообразования или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение (11) можно проинтегрировать:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\lambda_{\text{фп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \quad (12)$$

Кривая равновесия "твердое вещество – жидкость" на диаграммах состояния воды и висмута наклонена влево, а на диаграммах состояния остальных веществ – вправо. Это связано с тем, что плотность воды больше, чем плотность льда (и плотность жидкого висмута больше его плотности в твердом состоянии), т.е. плавление сопровождается уменьшением объема ( $\Delta V < 0$ ). Как следует из выражения (12), в этом случае увеличение давления будет понижать температуру фазового перехода "твердое тело – жидкость" (воду и висмут относят, поэтому к т.н. *аномальным веществам*). Для всех остальных веществ (т.н. *нормальные вещества*)  $\Delta V_{\text{пл}} > 0$  и, согласно уравнению Клаузиуса-

Клапейрона, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления.

Ход кривых зависимостей  $P_{н.п.} = f(T)$  для различных гетерогенных равновесий на диаграмме состояния однокомпонентной системы определяется уравнением Клаузиуса-Клапейрона в дифференциальной форме (13–15):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{субл.}} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}^M}{T_{\text{субл.}} \cdot \Delta V_{\text{субл.}}}, \quad (13)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{исп.}} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}^M}{T_{\text{исп.}} \cdot \Delta V_{\text{исп.}}}, \quad (14)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{пл.}} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^M}{T_{\text{пл.}} \cdot \Delta V_{\text{пл.}}}. \quad (15)$$

Для всех эндотермических фазовых переходов ( $\Delta H_{\text{субл.}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{исп.}} > 0$ ,  $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$ ) уравнение Клаузиуса-Клапейрона показывает прямо пропорциональную зависимость между давлением насыщенного пара в системе  $P_{н.п.}$  и температурой фазового перехода, т.е. с увеличением давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$ , как правило, температуры фазовых переходов увеличиваются.

Кривая сублимации имеет больший угол наклона к оси  $OX$  по сравнению с кривой испарения, поскольку мольная теплота сублимации  $\Delta H_{\text{субл.}}^M > \Delta H_{\text{исп.}}^M$ , следовательно

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{субл.}} > \left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{исп.}}. \quad (16)$$

Исключение составляет фазовый переход – плавление в таких однокомпонентных системах как  $H_2O$ ,  $Bi$ ,  $Ga$ , для которых  $\Delta V_{\text{пл.}}^M < 0$ , поскольку  $V_{\text{тв.}}^M > V_{\text{жидк.}}^M$ . На диаграммах состояния указанных систем кривая плавления носит обратно пропорциональный характер, т.е. с увеличением давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$  в системе  $T_{\text{пл.}}$  снижается.

Для фазовых переходов с участием паровой фазы (испарение, сублима-

ция) уравнение Клаузиуса-Клапейрона применяется в интегральной форме, которая используется для определения одной из важнейших характеристик индивидуальных компонентов – мольной теплоты испарения  $\Delta H_{исп.}^M$  и сублимации  $\Delta H_{субл.}^M$ .

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ф.п.}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (17)$$

или

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{ф.п.}}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\text{const}}{2,303}. \quad (18)$$

Уравнение (18) представляет собой прямолинейную обратно пропорциональную зависимость, как показано на рисунке 1:

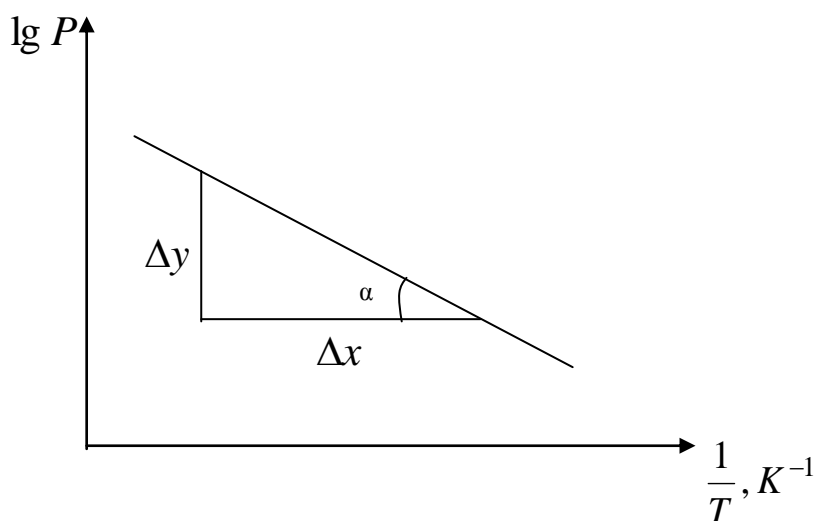


Рисунок 1 – Линейная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона

По тангенсу угла наклона  $\alpha$  прямой  $\lg P = -f(1/T)$  к оси  $OX$  можно по экспериментальным данным определить мольную теплоту фазового перехода:  $\Delta H_{исп.}^M$  либо  $\Delta H_{субл.}^M$  графическим способом:

$$\text{tg}\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{\Delta H_{ф.п.}^M}{2.303R}, \quad (19)$$

следовательно:  $\Delta H_{ф.п.}^M = -2.303 \cdot R \cdot \text{tg}\alpha \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \right]. \quad (20)$

### Задача 1

Вычислите среднюю теплоту испарения  $\text{CH}_4$  в интервале температур от 88,2 до 113 К, используя следующие данные:

T, К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$ , Па	8	13,31	26,62	52,24	101,3

**Решение.** Расчет можно провести двумя путями:

1) по уравнению

$$\lg\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot \frac{112,2 \cdot 88,2}{112,2 - 88,2} \lg\left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^3}\right) = 8,62 \text{ кДж/моль}$$

2) по уравнению  $\lg P = A - B/T$ , из которого следует, что зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  выражается прямой линией (рисунок 2). Теплоту испарения можно определить по тангенсу угла наклона прямой, который равен:  $\text{tga} = -\Delta H_{\text{исп}}/2,3R$ . Вычисляем для приведенных данных  $\lg P$  и  $1/T$ :

T, К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$ , Па	8	13,31	26,62	52,24	101,3
$(1/T) \cdot 1000$	11,338	10,846	10,183	9,597	8,913
$\lg P$	3,903	4,124	4,425	4,718	5,006

Строим график  $\lg P = f(1/T)$  (рисунок 2), из которого следует

$$\text{tga} = -a/b = -0,96/2,22 \cdot 10^{-3} = -432,$$

$$\Delta H_f = 432 \cdot 2,3 \cdot 8,314 = 8,27 \text{ кДж/моль.}$$



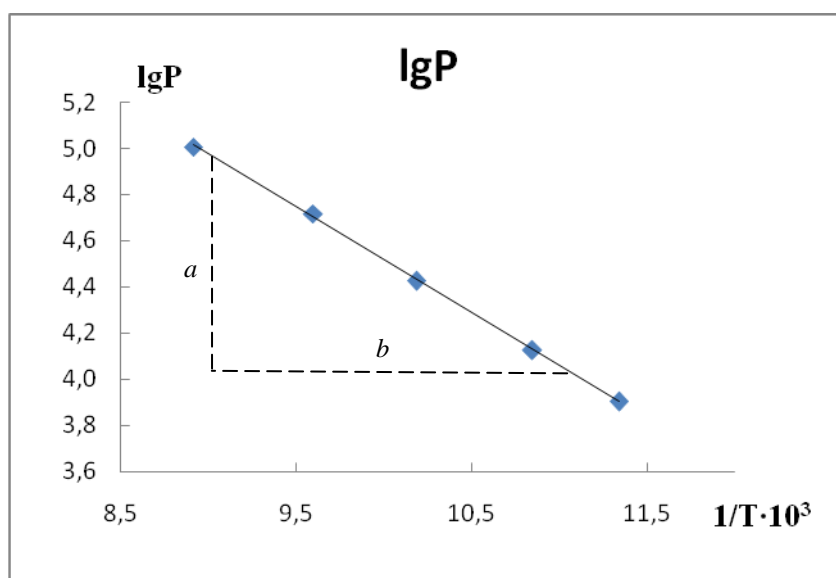


Рисунок 2 – Зависимость  $\lg P$  насыщенного пара  $\text{CH}_4$  от обратной температуры

Этот результат более точен, чем предыдущий, так как вычислен на основании пяти опытов (истинное значение теплоты испарения метана при нормальной температуре кипения  $8,19$  кДж/моль).

### Вопросы и задания

**Задача 1.** Давление пара бензола при  $20^\circ\text{C}$  и  $30^\circ\text{C}$  соответственно равно  $100 \cdot 10^2$  Па и  $157 \cdot 10^2$  Па. Рассчитайте молярную теплоту испарения.

**Задача 2.** Температура кипения чистого брома при ст. условиях составляет  $59,2^\circ\text{C}$ . Оцените давление паров брома при  $15^\circ\text{C}$ , рассчитайте энтальпию плавления брома, если энтальпия возгонки равна  $38,94$  кДж/моль и сравните ее с табличным значением ( $\Delta H_{\text{пл}} = 9,44$  кДж/моль).

**Задача 3.** Определить температуру, при которой давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  будет равно  $105$  Па, если при  $1000$  К давление составляет  $11152$  Па. Тепловой эффект реакции разложения карбоната при этой температуре равен  $162,93$  кДж/моль.

**Задача 4.** Определить понижение температуры плавления кадмия при повышении давления от  $1$  до  $100$  атм. При  $p=1$  атм удельная теплота плав-

ления кадмия  $\Delta H_{пл} = 57,32$  кДж/кг ; температура плавления  $320,9$  °С; плотность твердого кадмия  $\rho_{тв.} = 8,366$  г/см<sup>3</sup> ; плотность жидкого кадмия  $\rho_{ж.} = 7,989$  г/см<sup>3</sup>.

**Задача 5.** Определить температуру кипения воды при давлении  $p=2$  атм, если при  $100$  °С удельная теплота испарения воды  $\Delta H_{исп.} = 2255,59$  Дж/моль .

Молярная масса воды  $M=18$  г/моль.

## **Практическое занятие 6. Фазовое равновесие двухкомпонентных систем.**

**Цель занятия:** Рассмотреть основные виды диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Теоретические основы**

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся:

- диаграммы с эвтектикой;
- с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями;
- с ограниченной и неограниченной растворимостью.

Основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем приведены на рисунках 3 – 5.

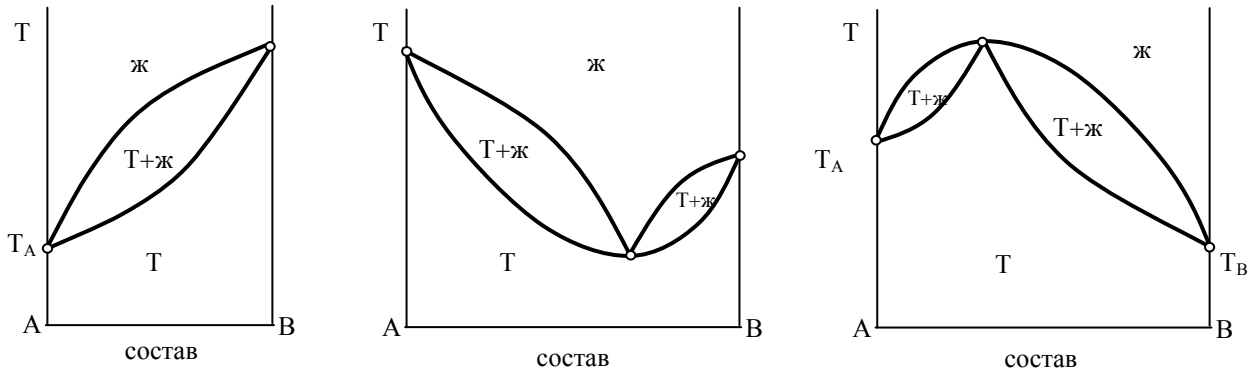


Рисунок 3 – Диаграммы плавкости с образованием изоморфных смесей

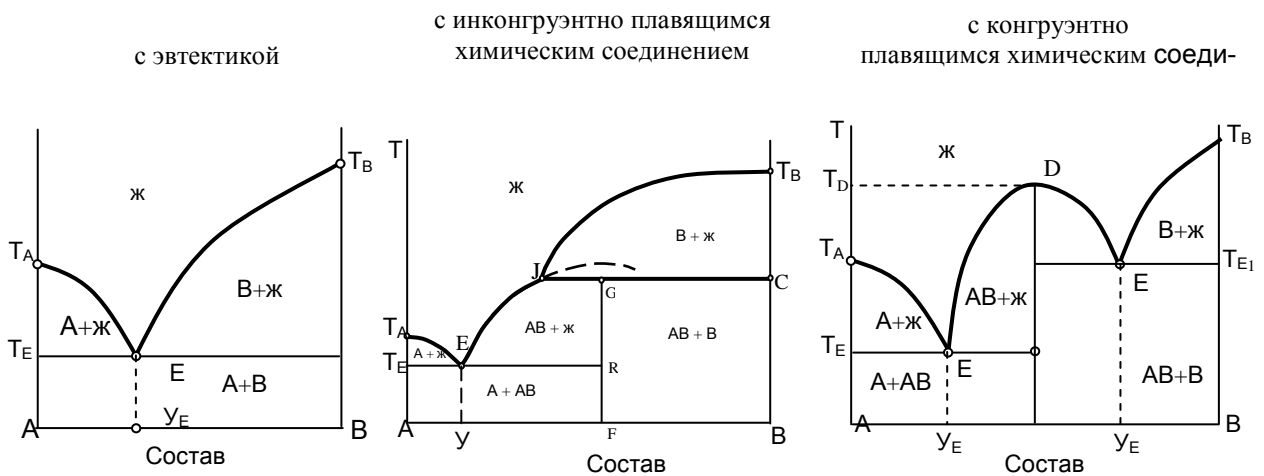


Рисунок 4 – Диаграммы плавкости с образованием неизоморфных смесей

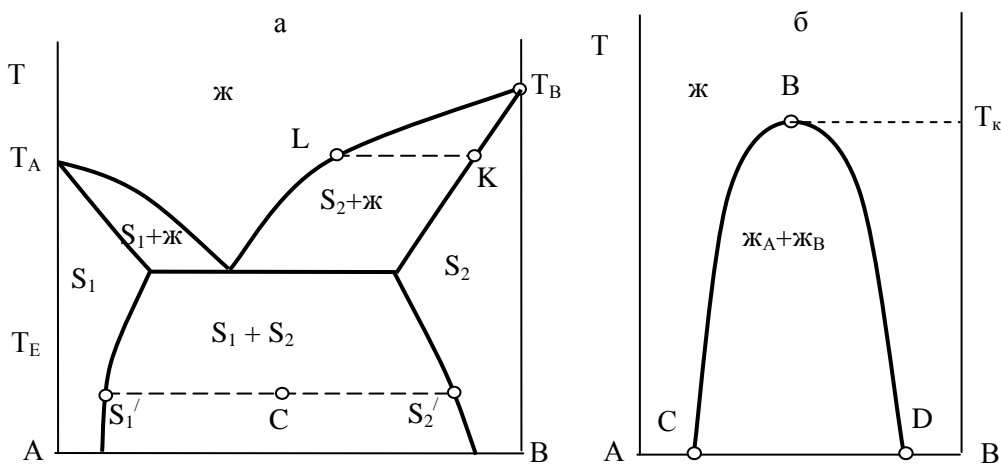


Рисунок 5 – Диаграммы плавкости с ограниченной растворимостью в твердой

*(а) и жидкой (б) фазах*

Диаграммы с эвтектикой (рис. 4) характеризуют также зависимость растворимости веществ от температуры. При этом точки, лежащие на левой ветви линии ликвидуса, показывают содержание вещества А в его насыщенном растворе, т. е. его растворимость в веществе В, а точки, лежащие на правой ветви, – растворимость вещества В в А при различных температурах.

Пользуясь понятием идеальной растворимости твердых веществ, можно построить диаграмму плавкости идеальных систем теоретически, используя уравнение Шредера для вычисления растворимости твердых веществ

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{пл,i}}{2,303R} \left( \frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (21)$$

где  $X_i$  – молярная доля вещества  $i$  в его насыщенном растворе при температуре  $T$ ;  $T_{0,i}$  и  $\Delta H_{пл,i}$  – температура и теплота плавления этого вещества в чистом виде.

Задаваясь температурами, лежащими ниже температур плавления чистых веществ, находим для каждого из них растворимость (молярную долю в насыщенном растворе). Нанося точки на диаграмму, находим точку пересечения обеих ветвей – эвтектическую.

Полученная диаграмма для систем, близких к идеальным, незначительно отличается от экспериментальной.

Диаграмма состояния позволяет находить число фаз, их состав и относительное количество каждой из фаз.

Рассмотрим, например, точку  $a_0$  из рисунка 6. Эта точка соответствует бинарной системе с мольной долей вещества В, равной  $x_0$ . Такая система при температуре  $T_1$  распадается на кристаллы А (точка  $a_2$ ) и расплав (точка  $a_1$ ) с мольной долей В, равной  $x_1$ . Обозначим общее число молей системы через  $M$ , а через  $m$  молей системы, приходящиеся на расплав, и через  $M - m$  число молей кристаллов. Т.к. все вещество В находится в расплаве, то число его молей в расплаве, равное  $m x_1$ , совпадает с его полным содержанием в системе  $M x_0$ , т.е.

$$M \cdot x_0 = m \cdot x_1, \quad (22)$$

откуда

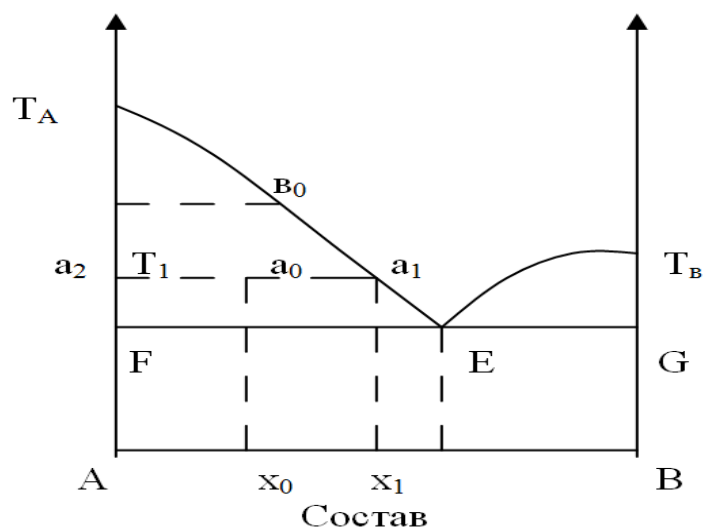


Рисунок 6 – Система с эвтектикой (к выводу правила рычага)

$$m/M = x_0/x_1,$$

$$1 - m/M = 1 - x_0/x_1 = (x_1 - x_0)/x_1,$$

$$m_0 = m_1 + m_2,$$

где  $m_2$  – масса кристаллов А;

$m_1$  – масса расплава.

Следовательно,

$$m/(M - m) = x_0/x_1 * x_1/(x_1 - x_0), \quad (23)$$

$$m/(M - m) = x_0/x_1 - x_0,$$

т.е. число молей расплава и кристаллической фазы относятся между собой как длины отрезков  $a_2 a_0$  и  $a_0 a_1$ .

$$\frac{\text{число молей кристаллов } (M - m)}{\text{число молей расплава } (m)} = \frac{a_0 a_1}{a_2 a_0}. \quad (24)$$

Это отношение называется правилом рычага, т.к. отрезок  $a_2 a_1$  подобен находящемуся в равновесии рычагу с опорой в точке  $a_0$  и с массами фаз, приложенными к концам  $a_2$  и  $a_1$  и обратно пропорциональными длинам плеч.

Если выразить количества веществ в граммах, а составы фаз в весовых процентах, то, повторив сделанный выше вывод, получаем аналогичное выражение

$$\frac{\text{масса кристаллов (Г)}}{\text{масса расплава (Г)}} = \frac{a_0 a_1}{a_2 a_0}. \quad (25)$$

Фигуративные точки, выражающие составы двух равновесных фаз, называются *сопряженными точками*, например, точки  $a_2$  и  $a_1$ , а кривые, образованные рядами этих точек – сопряженными кривыми (кривая  $T_A E$  и прямая  $E F$ ). Линии, соединяющие сопряженные точки, например  $a_2$  и  $a_1$ , называются *нодами* или *коннодами*.

### Задача 1

Определите фазовое состояние системы и соотношение масс фаз, если 1 кг системы состава  $a_2$  (рис. 7) нагреть до температуры  $T_4$ . Вещества А и В – элементы с атомными массами 197 и 121,8, Неустойчивое химическое соединение  $AB_3$  содержит 80 % В (состав, соответствующий точке  $a_2$ ).

**Решение.** Система гетерогенная. Она состоит из кристаллов химического соединения и кристаллов В. Соотношение масс твердых фаз определяем по правилу рычага. Для этого сначала определим состав  $AB_3$  в процентах:

$$\omega_{AB_3} = 3 \cdot 121,8 / (197,0 + 3 \cdot 121,8) \cdot 100 = 64,97 \% \text{ В.}$$

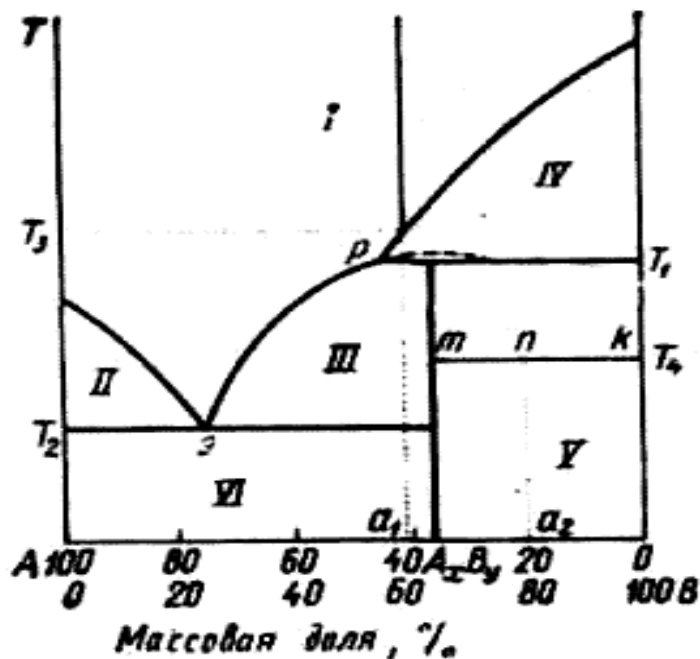


Рисунок 7 – Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют неустойчивое химическое

По правилу рычага

$$\frac{m_B}{m_{AB_3}} = \frac{nk}{mn} = \frac{100-80}{80-64,97} = 1,33.$$

Так как общая масса системы 1 кг, то данное соотношение преобразуется:

$$\frac{x}{1-x} = 1,33; m_{мс} = x = \frac{1,33}{2,33} = 0,57 \text{ кг}; m_{AB_3} = 0,43 \text{ кг}.$$

### Вопросы и задания

**Задача 1.** Система, диаграмма которой показана на рисунке 1, в исходном состоянии содержит 20% (масс.) компонента В при температуре  $T_1$ , а исходная масса системы равна 2 кг. Определить:

1) какой компонент и в каком количестве должен быть добавлен к исходной системе, чтобы при температуре  $T_1$  получился:

а) раствор эвтектического состава; б) насыщенный раствор компонента В;

2) из скольких фаз будет состоять система, если к исходному составу при температуре  $T_1$  добавить 18 кг вещества В; какова будет масса этих фаз и их состав;

3) какое положение на диаграмме состав-температура (рисунок 1) займут фигуративные точки, характеризующие состояние всех этих систем.

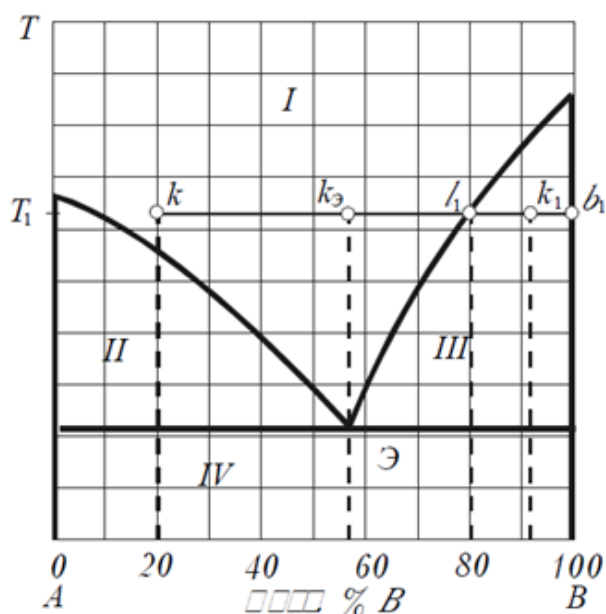
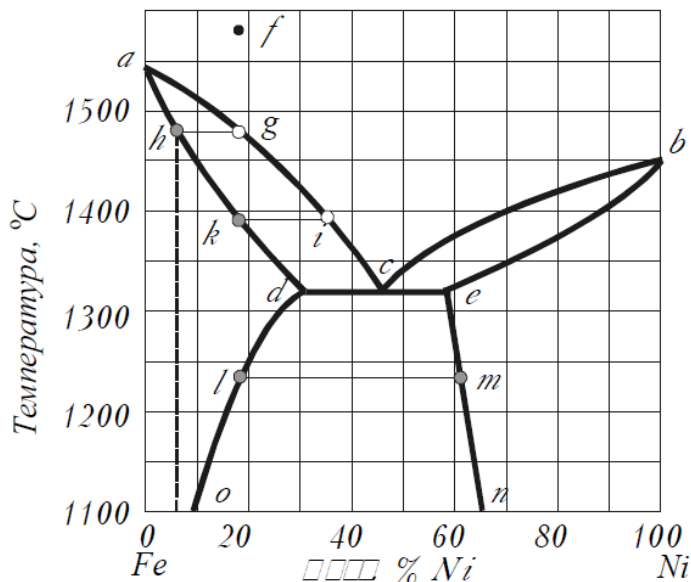


Рисунок 1. Диаграмма плавкости системы А-В



**Задача 2.** По диаграмме плавкости системы  $Fe-Ni$  (рис. 3.15) охарактеризовать охлаждение расплава, содержащего 82 масс. %  $Fe$  и 18 масс. %  $Ni$ , от 1580 до 1100 °C. Установить:

- 1) при какой температуре начнется кристаллизация этого расплава;
- 2) каков состав кристаллов, образовавшихся в начале кристаллизации, и



как меняется состав кристаллов в ходе кристаллизации;

3) при какой температуре должен (теоретически) полностью отвердеть исходный расплав;

4) что произойдет в реальной системе.

Рисунок 2. Диаграмма плавкости системы  $Fe-Ni$

**Задача 3.** По диаграмме плавкости системы  $KCl-AgCl$  (рисунок 3.16)

определить: 1) что представляет собой система, содержащая 60 %  $KCl$  и 40 %  $AgCl$ , при 800 °C;

2) при какой температуре начнется кристаллизация в этой системе;

3) какое вещество начнет кристаллизоваться первым;

4) при какой температуре закончится кристаллизация;

5) что представляет собой эта же система при 300 оC;

6) каковы составы и массы равновесных фаз при температуре 450 °C, если общая масса системы составляет 3 кг.

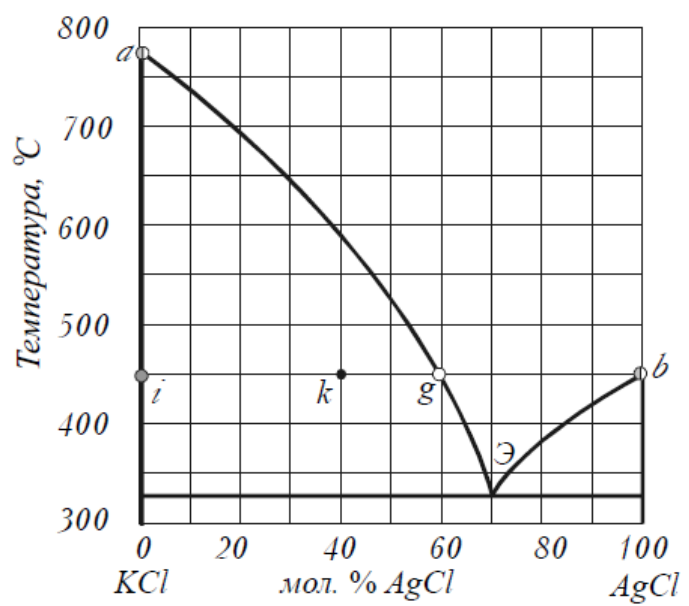


Рисунок 3. Диаграмма плавкости системы  $KCl-AgCl$

## **Практическое занятие 7. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем**

**Цель занятия:** Научить студентов определять число и состав конденсированных фаз трехкомпонентных систем используя изотермические диаграммы состояния.

### **Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** Состав тройной системы, в которой кроме молярных долей состав системы можно задавать массовыми или объёмными до-

лями, удобно выражать треугольной диаграммой Гиббса или Розебома. В обоих случаях вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам  $A$ ,  $B$  и  $C$  (рисунок 6.1 – 6.3). Точки на сторонах треугольника определяют составы двухкомпонентных смесей, а внутри треугольника – составы систем из трех компонентов. Процентное содержание каждого из компонентов в системе тем больше, чем ближе расположена данная точка к соответствующей вершине.

Для отчета состава тройной смеси **по способу Гиббса** принимают *высоту треугольника* за 100%. Сумма длины перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на стороны, равна его высоте. Поэтому содержание каждого компонента смеси выражается длиной перпендикуляра, опущенного из фигуративной точки на сторону, противоположную вершине угла этого компонента. Например, в системе, изображенной точкой  $P$ , содержание компонента  $A$  равно  $P_a$  %,  $B$  –  $P_b$  % и  $C$  –  $P_c$  %. Общее содержание  $P_a + P_b + P_c = 100\%$  (см. рисунок 6.1(а)).

Чаще пользуются **способом Розебома**, при котором за 100% принимают *длину стороны треугольника*. Так как сумма отрезков, проведенных из любой точки равностороннего треугольника параллельно его сторонам до пересечения со сторонами, равна длине стороны, то длины этих отрезков могут изображать содержание соответствующих компонентов в системе.

Например, в системе, изображенной т.  $P$  (рисунок 6.1(б)) отрезок  $PP_a$  определяет содержание компонента  $A$ ,  $PP_b$  – компонента  $B$  и  $PP_c$  – компонента  $C$ . Вместо отрезков  $PP_a$ ,  $PP_b$ , и  $PP_c$  можно взять соответственно равные им отрезки  $PP'_a$ ,  $PP'_b$ , и  $PP'_c$ .

Так как стороны равносторонних треугольников пропорциональны их высотам, то состав тройной смеси, независимо от способа отчета (см. рисунок 6.1(а или б)), изображается на треугольной диаграмме одной и той же точкой.

Из геометрических свойств треугольника вытекают следующие *два важных свойства треугольных диаграмм*:

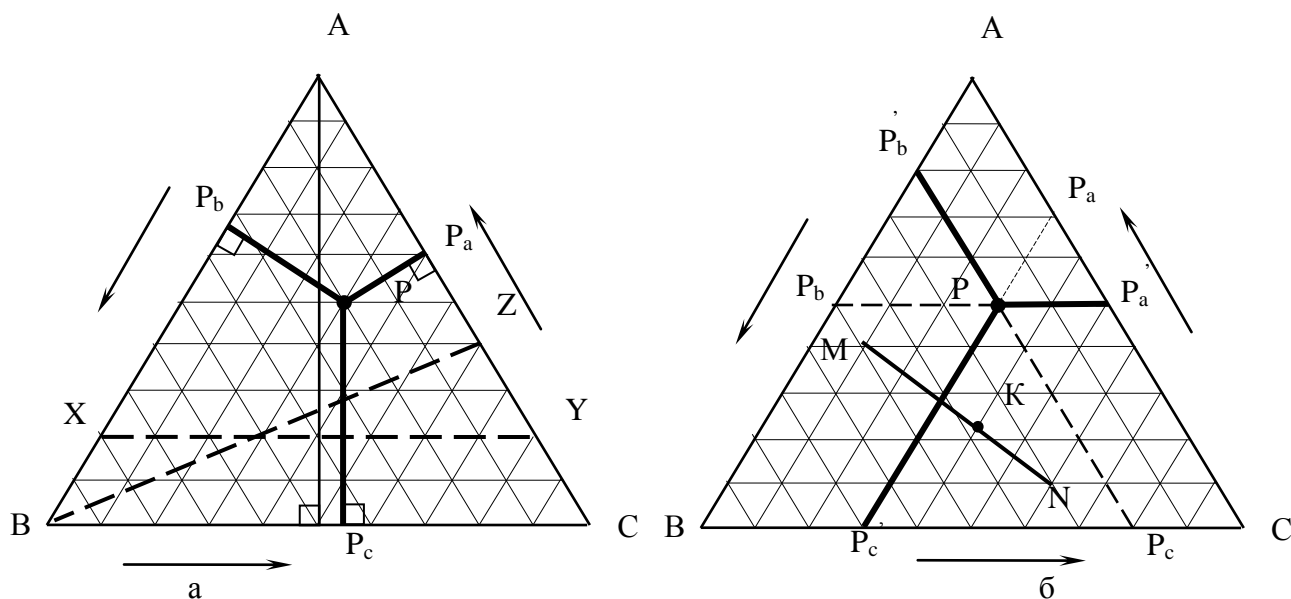


Рисунок 6.1 – Изображение составов трехкомпонентной системы методом Гиббса (а) и методом Розебома (б)

Луч, проведенный из вершины треугольника к противоположной стороне, является множеством фигуративных точек систем, в которых отношение между концентрациями компонентов, отвечающих двум другим вершинам треугольника, остается постоянным; Например, для всех точек линии ВZ (рисунок 6.1(а)) отношение между количествами веществ А и С одинаково и равно 40÷60.

Прямая, проведенная внутри треугольника параллельно его стороне, является множеством фигуративных точек систем с неизменным содержанием компонента, отвечающего противоположной вершине треугольника. Например, точки, лежащие на прямой ХУ (рисунок 6.1(а)) относятся к ряду смесей, в которых содержание веществ В и С меняется, содержание же вещества А во всех случаях одинаково; в данном примере оно равно 20%.

Для треугольной диаграммы также остаются справедливыми *правило соединительной прямой* и *правило рычага*.

Пусть, состав первой фазы (I) отражается точкой М (рисунок 6.1(б)), состав второй (II) фазы – точкой N. Тогда

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{NK}{KM},$$

где  $m_I$  и  $m_{II}$  – масса первой и второй фаз.

На рисунке 9 изображена кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора.

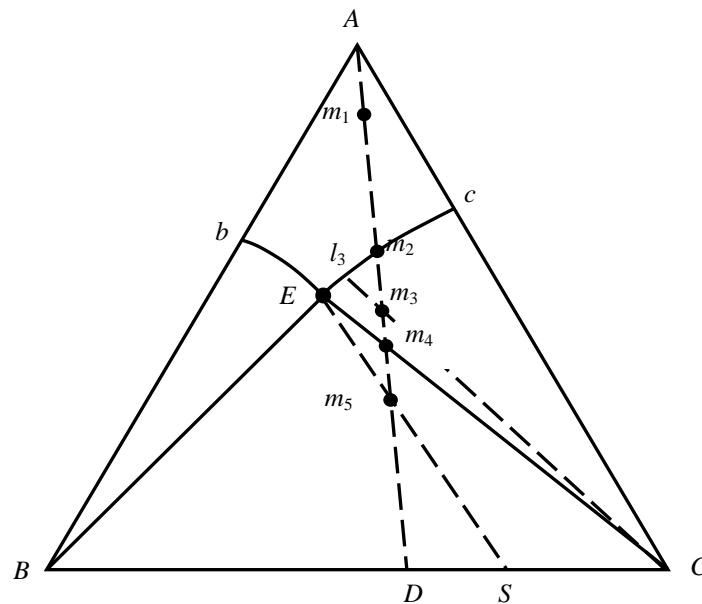


Рисунок 9 – Изотерма растворимости в системе В-С-А

Согласно правилу рычага в любой момент времени количества составных частей системы обратно пропорциональны длине отрезков прямой от точки системы до точки этих составных частей.

Так, когда система находится в точке  $m_5$ , то:

$$\frac{\text{Количество испаренной воды}}{\text{Количество оставшейся системы}} = \frac{m_1 m_5}{m_1 A};$$

$$\frac{\text{Количество осадка}}{\text{Количество раствора}} = \frac{E m_5}{m_5 S}; \quad (27)$$

$$\frac{\text{Количество соли C в осадке}}{\text{Количество соли B в осадке}} = \frac{BS}{CS}.$$

**Задача 1.** Определите состав составляющих фаз точки М (рисунок 10), если масса системы равна 100 кг. Определите точку Р, описывающую систему после испарения 85 % воды. Определите состав и количество насыщенного раствора и осадка системы в точке Р.

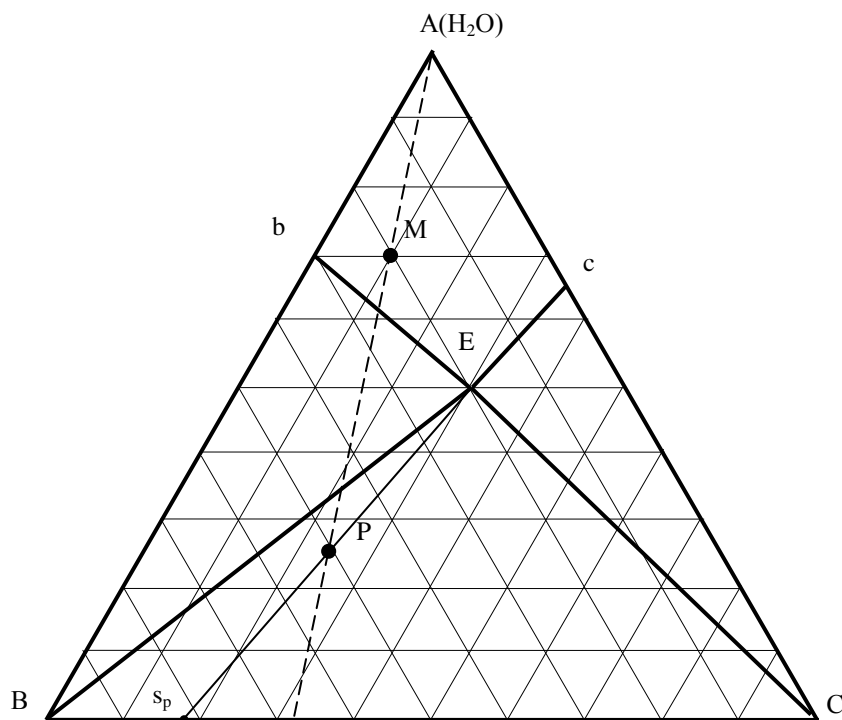


Рисунок 10 – Изотермическое сечение политермы

### Решение

1. Используя метод Гиббса, определяем состав точки М в % и, зная массу системы, определим массу компонентов в точке М, занесем в таблицу.

2. Фигуративная точка при испарении воды будет двигаться по лучу АМ. Определим количество воды испарившейся и оставшейся в системе.

$$\text{Испарилось воды} \quad X_{\text{H}_2\text{O, исп}} = 70 \cdot 0,85 = 59,5 \text{ (кг)}.$$

$$\text{Осталось воды} \quad X_{\text{H}_2\text{O, ост}} = 70 \cdot (1 - 0,85) = 10,5 \text{ (кг)}.$$

3. Поскольку точка движется по лучу испарения, то количество компонентов В и С не изменилось, найдем массу системы в точке Р, определим % состав компонентов и местоположение Р. По уравнению (27) найдем расстояние МР:

$$\frac{59,5}{40,5} = \frac{MP}{37,5}; \quad MP = 55 \text{ мм}.$$

4. Точка Р находится в поле совместной кристаллизации смеси солей В и С. Проведем луч ЕР, он пересекает ВС в т.  $S_p$ . Определим количество насыщенного раствора (т.Е) и осадка (т.  $S_p$ ) в точке Р (27).

$$\frac{EP}{Ps_p} = \frac{m_{oc}}{m_p}; \quad \frac{59}{61} = \frac{40,5 - m_p}{m_p}.$$

Количество раствора  $m_p = 21,0$  кг.

Количество осадка  $m_{oc} = 40,5 - m_p = 19,5$  кг.

Определим составы насыщенного раствора и осадка используя массы этих фаз и диаграмму состояния. Полученные результаты сведем в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты расчета

Фигуративная точка		всего		А		В		С	
		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
М	система	100	100	70	70	20	20	10	10
	раствор	100	100	70	70	20	20	10	10
	осадок	—	—	—	—	—	—	—	—
Р	система	40,5	100	10,5	25,5	20	49,6	10	24,9
	раствор	21,0	100	10,5	50	4,2	20	6,3	30
	осадок	19,5	100	0	0	15,8	81	3,7	19

### Вопросы и задания

Задача 1. Водный раствор, содержащий 0,70 г янтарной кислоты в 100 см<sup>3</sup>, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 0,13 г кислоты в 100 см<sup>3</sup>. Определить содержание кислоты в 100 см<sup>3</sup> эфирного раствора янтарной кислоты, находящегося в равновесии с водным раствором, содержащим 0,24 г кислоты в 100 см<sup>3</sup>.

Задача 2. При 25 °С коэффициент распределения анилина (С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>НН<sub>2</sub>) между бензолом и водой равен 10,1. Найдено, что 10 см<sup>3</sup> бензольного раствора содержат 0,05835 г анилина. Определить молярную концентрацию анилина в водном слое.

1. Закон распределения. Коэффициент распределения.
2. Экстрагирование.
3. Кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора.
4. Системы с кристаллогидратами.



## **Практическое занятие 8. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем с кристаллогидратом**

**Цель занятия.** Научить студентов определять количество и качество конденсированных фаз трехкомпонентных систем на диаграммах, имеющих кристаллогидраты и двойные соли.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

## Теоретическая часть

### Задача

Определите состав системы и положение точки N, находящейся на луче испарения (рисунок 7.1), если масса ее равна 1000 г. Рассчитайте состав и количество насыщенного раствора и осадка в точках K, L, M, P и D, полученных при испарении воды.

### Решение

1. Определим состав системы в точке N и количество компонентов, аналогично задачи занятия 6, полученный результат занесем в таблицу 2.

Все точки K, L, M, D лежат на луче испарения.

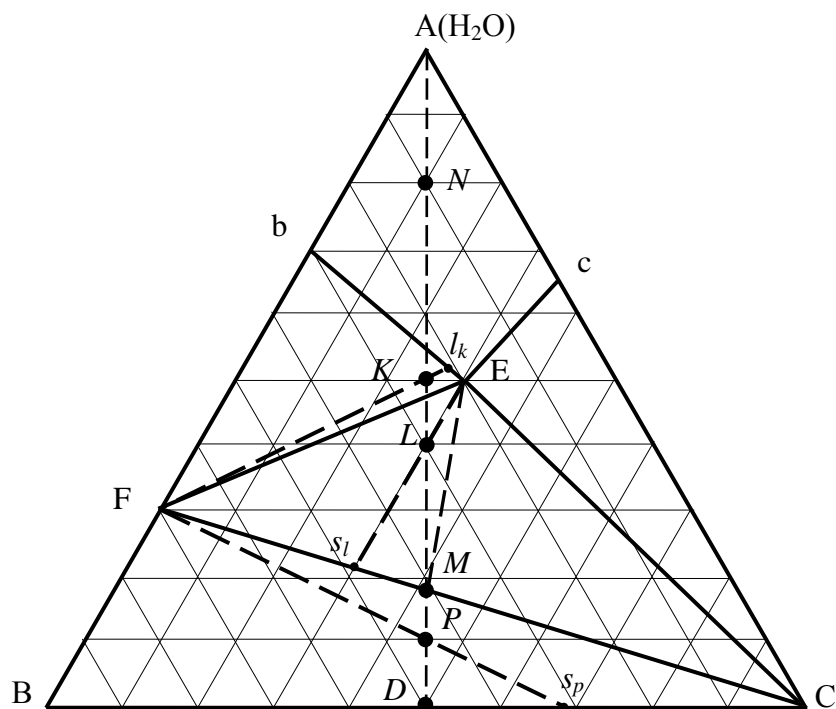


Рисунок 7.1 – Изотерма растворимости в системе, в которой существует кристаллогидрат

2. Точка K находится в области кристаллизации кристаллогидрата F соли B, который выпадает в осадок. Определим состав системы в точке K. По диаграмме определяем оставшееся содержание A – 50 %, B – 25%, C – 25%.

Массы компонентов В и С не изменяются (по 100 г), определим содержание А, которое составит 200 г. Для проверки воспользуемся уравнением (27).

Для определения точки раствора и точки осадка проведем соединительную прямую через F и K. Состав раствора соответствует точке  $l_k$ , по диаграмме А – 52.6%, В – 20.5%, С — 26.9 %. Состав осадка – F в этой точке по диаграмме А – 30 % , В – 70 % . По правилу рычага (27) определим массы твердой и жидкой фаз. Зная процентное содержание компонентов и в растворе, и в осадке, определим их количество и запишем в таблицу 2.

3. В точках L и M будет происходить совместная кристаллизация соли С и кристаллогидрата F. Состав жидкой фазы соответствует эвтонической точке E, поэтому соединительная прямая проводится для определения состава твердой фазы, точки  $s_l$  и M соответственно.

По правилу рычага (27) определим количество раствора и осадка в этих точках. Определим содержание соли С и кристаллогидрата в осадке. Полученные результаты заносим в таблицу.

4. Точка P находится в области разрушения кристаллогидрата с образованием безводной соли В. Жидкая фаза в этой области отсутствует. По уравнению (27) определяем массу оставшейся системы и составляющих ее фаз. Полученные результаты заносим в таблицу.

5. Точка D отображает состояние системы при полном исчезновении кристаллогидрата. Оставшаяся система состоит из кристаллов С и В, определим состав оставшейся системы и составляющих ее фаз, запишем в таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты расчета

Фигуративная точка		всего		А		В		С	
		г	%	г	%	г	%	г	%
N	система	1000	100	800	80	100	10	100	10
	раствор	1000	100	800	80	100	10	100	10
	осадок	–	–	–	–	–	–	–	–
K	система	400	100	200	50	100	25	100	25
	раствор	365	100	191	52,6	74	20,5	100	26,9
	осадок	35	100	9	30	26	70	0	0
L	система	335	100	135	40	100	30	100	30

	раствор	218	100	109	50	44	20	65	30
	осадок	117	100	26	21	56	49	35	30
М	система	244,5	100	44,5	18	100	41	100	41
	раствор	0	100	0	50	0	20	0	30
	осадок	244,5	100	44,5	18	100	41	100	41
Р	система	220	100	20	10	100	45	100	45
	раствор	–	–	–	–	–	–	–	–
	осадок	220	100	20	10	100	45	100	45
D	система	200	100	0	0	100	50	100	50
	раствор	–	–	–	–	–	–	–	–
	осадок	200	100	0	0	100	50	100	50

Для точек К, L, М, Р, в осадок которых входит кристаллогидрат, состав твердой фазы количественно выглядит следующим образом:

точка	В		С		кристаллогидрат	
	г	%	г	%	г	%
К	–	–	–	–	35	100
L	–	–	35	30	82	70
М	–	–	100	41	144,5	59
Р	45	21	100	45	75	34

### Вопросы и задания.

Задача 1. Пользуясь диаграммой растворимости в воде (А) двух солей (В и С), не растворимых друг в друге в твердом состоянии (рисунок 7.2), определить (при условии, что первоначальная масса системы 10 кг):

1) как меняются составы и относительные количества сопряженных фаз в процессе испарения воды из системы, исходное состояние которой характеризуется фигуративной точкой k1; каковы составы первого выпавшего кристалла и последней (перед исчезновением жидкой фазы) капли жидкости;

2) сколько воды нужно удалить из исходной системы, чтобы: а) из раствора выпал первый кристалл В; б) раствор стал насыщенным по отношению к обеим солям;

3) каковы составы фаз и их массы в равновесной системе, из которой удалено: а) 7 кг воды; б) 8,22 кг воды.

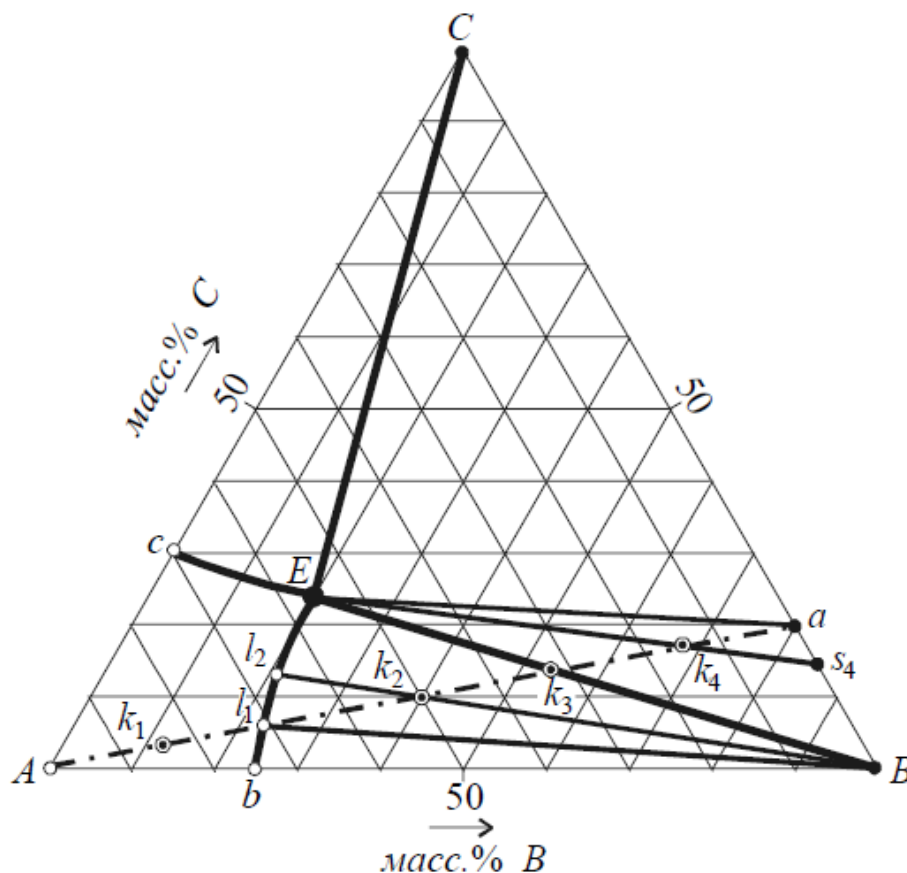


Рисунок 7.2 Диаграмма растворимости солей B и C в воде

Задача 4. Коэффициент распределения иода между водой и CCl<sub>4</sub> при 25 °C равен 0,0117. В обоих растворителях иод имеет одинаковую молярную массу. Какой объем CCl<sub>4</sub> необходим, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из 500 см<sup>3</sup> водного раствора 99,9% и 90,0% всего заключенного в нем иода?

## **Практическое занятие 9. Графические расчеты по диаграммам четверных систем**

**Цель занятия:** Ознакомить студентов с практическими расчетами изотермической фазовой диаграммы простой четырехкомпонентной системы.

**Знания и умения, приобретаемые студентом в результате освоения темы**

Знать:

- технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

Уметь:

- осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции.

Владеть:

- способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	способностью и готовностью осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции

**Теоретические основы:** Растворы трех солей с общим ионом образуют простую четырехкомпонентную систему. Изотермическая фазовая диаграмма такой системы изображается с помощью тетраэдра или призмы. Для практиче-

ских расчетов обычно пользуются проекциями этих диаграмм на плоскость и применяют те же методы расчетов, что и в тройных системах.

Четверная система из воды и двух солей, не имеющих общего иона, так называемая взаимная система, изображается обычно с помощью четырехугольной пирамиды. Клинографическая проекция такой диаграммы на основание пирамиды имеет вид квадрата. На квадратную диаграмму наносят линии составов солевой массы раствора и изогидры либо дополнительно строят проекционную водную диаграмму. Ординаты точек, лежащие на проекции поверхностей насыщения этой диаграммы, отвечают числу молей воды на 1 или 100 молей суммы солей в насыщенных растворах. Методы расчетов с помощью фазовых диаграмм взаимных четверных систем несколько отличаются от методов расчета в тройных системах и простых четверных системах. Это отличие заключается в том, что концентрацию солей во взаимных четверных системах обычно выражают в ион-эквивалентах, а за единицу количества при составлении уравнений материального баланса принимают величину, которую условно называют солевой единицей (СЕ), – количество раствора, в котором содержится 1 моль суммы солей. В остальном приемы расчетов в четверных взаимных системах аналогичны приемам, рассмотренным выше.

Задача 1. Рассчитать циклический процесс получения нитрата калия из натриевой селитры и хлористого калия по следующей схеме:

1. Твердые нитрат натрия и хлорид калия растворяются в воде при  $100^{\circ}\text{C}$  с одновременной кристаллизацией  $\text{NaCl}$ .

2. После отделения кристаллов  $\text{NaCl}$  полученный насыщенный раствор охлаждается до  $25^{\circ}\text{C}$ , при этом в твердую фазу выделяется  $\text{KNO}_3$ .

3. Кристаллы  $\text{KNO}_3$  отделяются в качестве продукта и к полученному насыщенному раствору, нагретому до  $100^{\circ}\text{C}$ , добавляется новая порция  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$ .

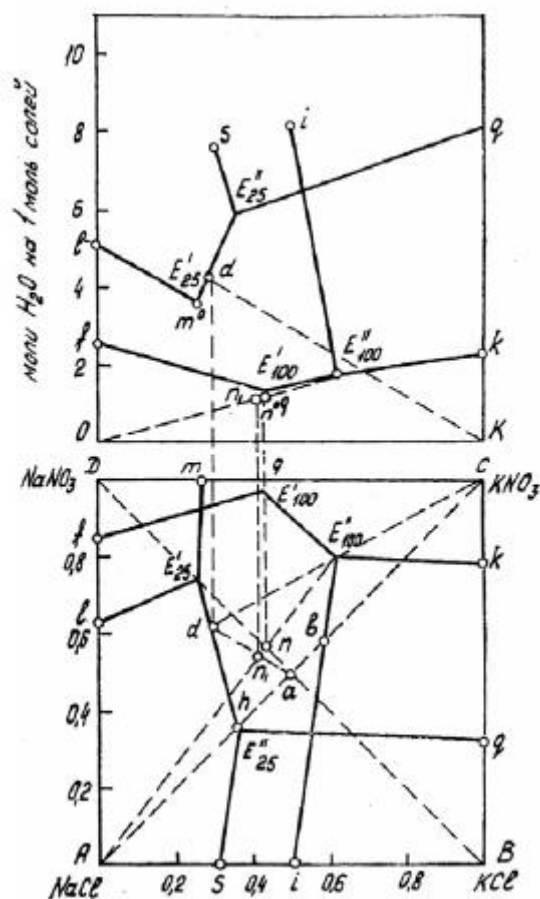


Рисунок 12 – Изотермы растворимости в системе  $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$

Наметим по фазовой диаграмме системы  $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  (рисунок 12) качественный ход изменения состава раствора. На рисунке 12 изображены диаграммы растворимости в этой системе при  $25^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ . При низких температурах поле кристаллизации  $\text{KNO}_3$  занимает большую часть площади диаграммы. Если приготовить раствор эквимолекулярной смеси  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  при  $100^\circ\text{C}$ , то фигуративная точка состава солевой массы такого раствора, лежащая на пересечении диагоналей квадрата, окажется в поле кристаллизации  $\text{NaCl}$ . При выпаривании из этого раствора воды при  $100^\circ\text{C}$ , когда будет достигнуто насыщение, начинается кристаллизация  $\text{NaCl}$ , и состав солевой массы раствора будет изменяться по лучу кристаллизации  $\text{NaCl}$  – линии  $ab$ . В точке  $b$  раствор станет насыщенным также и  $\text{KCl}$ . Если выделившиеся к этому моменту кристаллы  $\text{NaCl}$  отделить, а затем охладить раствор до  $25^\circ\text{C}$ , то точка  $b$  окажется в поле кристаллизации  $\text{KNO}_3$  и эта соль будет выделяться в осадок при охлаждении.

При этом состав раствора будет изменяться по лучу кристаллизации  $\text{KNO}_3$  – линия  $bh$ . Так как расстояние между точками  $a$  и  $b$  невелико, то при вы-



паривании раствора, содержащего эквимолекулярные количества  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$ , в осадок выделяется лишь небольшое количество  $\text{NaCl}$ . Соответственно и выход  $\text{KNO}_3$  при охлаждении раствора  $b$  будет невелик.

Чтобы увеличить количество выделяемого  $\text{NaCl}$  и повысить выход  $\text{KNO}_3$ , как видно из диаграммы, следует вводить в исходный раствор избыток  $\text{NaNO}_3$

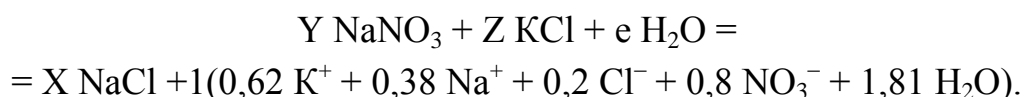
Наибольший выход получается, если к концу выделения раствор насыщен тремя солями:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KNO}_3$ , т. е. солевая масса исходного раствора изображается точкой  $n$ , а солевая масса после кристаллизации  $\text{NaCl}$  – точкой  $E_{100}$ .

Тогда после отделения выделившегося  $\text{NaCl}$  кристаллизация  $\text{KNO}_3$  идет по наиболее длинному пути  $E''_{100}d$ . Это обеспечивает наибольший выход  $\text{KNO}_3$ .

Для выполнения расчета определим по диаграмме составы растворов  $E''_{100}$  и  $d$  в ион-эквивалентах и количество молей воды на 1 моль солей:

раствор $E''_{100}$	$\text{K}^+$ 0,62;	$\text{Cl}^-$ 0,2;	$\text{NO}_3^-$ 0,8;	$\text{H}_2\text{O}$ 1,81,	$\text{Na}^+$ 0,38
раствор $d$	$\text{K}^+$ 0,29;	$\text{Cl}^-$ 0,37;	$\text{NO}_3^-$ 0,63;	$\text{H}_2\text{O}$ 4,19,	$\text{Na}^+$ 0,71.

1. Составим уравнение материального баланса растворения  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  в воде с получением 1 SE раствора  $E''_{100}$ :



Составляем и решаем частные уравнения:

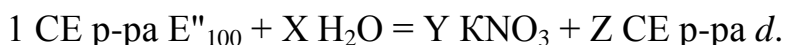
$$\begin{aligned} \text{по } \text{K}^+ \quad Z &= 0,62, \\ \text{по } \text{H}_2\text{O} \quad e &= 1,81, \\ \text{по } \text{Cl}^- \quad Z &= X + 0,2, \\ \text{по } \text{Na}^+ \quad Y &= X + 0,38, \\ X &= 0,42; \quad Y &= 0,8. \end{aligned}$$

Таким образом, для получения 1 SE раствора  $E''_{100}$  необходимо смешать при  $100^\circ\text{C}$  0,8 моля  $\text{NaNO}_3$ , 0,62 моля  $\text{KCl}$  и 1,81 моля  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом в осадок выпадет 0,42 моля  $\text{NaCl}$ .

2. Составим уравнение материального баланса охлаждения 1 SE раствора  $E''_{100}$  до  $25^\circ\text{C}$ . При этом следует учесть, что на водной диаграмме луч кристаллизации  $\text{KNO}_3$ , соединяющий точки  $K$  и  $d$ , проходит выше точки  $E''_{100}$ .

Из этого следует, что для получения раствора  $d$  к раствору  $E''_{100}$  перед охлаждением необходимо добавить некоторое количество воды, иначе продукт будет загрязнен  $\text{NaCl}$ .

Таким образом, уравнение материального баланса процесса охлаждения примет вид:



Подставляем в уравнение составы растворов:

$$(0,62 \text{ K}^+ + 0,38 \text{ Na}^+ + 0,2 \text{ Cl}^- + 0,8 \text{ NO}_3^- + 1,81 \text{ H}_2\text{O}) + X \text{ H}_2\text{O} = \\ = Y \text{ KNO}_3 + Z (0,29 \text{ K}^+ + 0,71 \text{ Na}^+ + 0,37 \text{ Cl}^- + 0,63 \text{ NO}_3^- + 4,19 \text{ H}_2\text{O}).$$

Составляем и решаем частные уравнения:

$$\text{по Na}^+ 0,38 = 0,71 Z, Z = 0,535,$$

$$\text{по K}^+ 0,62 = Y + 0,29 Z, Y = 0,465,$$

$$\text{по H}_2\text{O} 1,81 + X = 4,19 Z, X = 0,43,$$

т. е. перед охлаждением 1 СЕ раствора  $E''_{100}$  к нему необходимо добавить 0,43 моля  $\text{H}_2\text{O}$ . Тогда после охлаждения раствора до  $25^\circ\text{C}$  из него выделится 0,465 моля  $\text{KNO}_3$  и останется 0,535 СЕ раствора  $d$ .

3. Чтобы из раствора  $d$  вновь получить 1 СЕ раствора  $E''_{100}$ , из него необходимо испарить при  $100^\circ\text{C}$  избыточную воду, добавить дополнительные количества  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KCl}$  и выкристаллизовать часть  $\text{NaCl}$ :

$$0,535 \text{ СЕ р-ра } d - n \text{ H}_2\text{O} + Y \text{ KCl} + u \text{ NaNO}_3 = X \text{ NaCl} + 1 \text{ СЕ р-ра } E''_{100}$$

Подставляем в уравнение составы исходного и конечного растворов:

$$0,535(0,29 \text{ K}^+ + 0,71 \text{ Na}^+ + 0,37 \text{ Cl}^- + 0,63 \text{ NO}_3^- + 4,19 \text{ H}_2\text{O}) - n \text{ H}_2\text{O} + Y \text{ KCl} + u \text{ NaNO}_3 = \\ = X \text{ NaCl} + 1(0,62 \text{ K} + 0,38 \text{ Na} + 0,2 \text{ Cl}^- + 0,8 \text{ NO}_3^- + 1,81 \text{ H}_2\text{O}).$$

Составляем и решаем частные уравнения:

$$\text{по K}^+ 0,535 \cdot 0,29 + Y = 0,62,$$

$$\text{по Na}^+ 0,535 \cdot 0,71 + u = X + 0,38,$$

$$\text{по Cl}^- 0,535 \cdot 0,37 + Y = x + 0,2,$$

$$\text{по H}_2\text{O} 0,535 \cdot 4,19 - n = 1,81,$$

$$n = 0,43; X = 0,465; Y = 0,465; Z = 0,465;$$

т. е. к раствору  $d$  нужно прибавить 0,465 моля  $\text{KCl}$  и 0,465 моля  $\text{NaNO}_3$  и выпарить из него 0,43 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда после перекристаллизации в твердую фазу выделяется 0,465 моля  $\text{NaCl}$ . Фигуративная точка состава исходной смеси согласно правилу соединительной прямой изобразится на диаграмме точкой  $n_1$ .

Выразим результаты расчетов в единицах массы, принимая в качестве исходной величины 100 г  $\text{NaNO}_3$ . К этому количеству  $\text{NaNO}_3$  при составлении исходной смеси нужно добавить:

$$\text{KCl } 100 \cdot 0,62 \cdot 74,56 / 0,8 \cdot 85 = 68 \text{ г},$$

$$\text{H}_2\text{O } 100 \cdot 1,81 - 18 / 0,8 \cdot 85 = 48 \text{ г},$$

где 0,62, 0,8 и 1,81 – количество молей солей, которые необходимо взять для получения 1 СЕ раствора  $E''_{100}$ ;

74,56, 85 и 18 – молекулярные массы  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

После смешения 100 г  $\text{NaNO}_3$ , 68 г  $\text{KCl}$  и 48 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $100^\circ\text{C}$  в твердую фазу выделится  $\text{NaCl}$ :

$$100 \cdot 0,42 \cdot 58,45 / 0,8 \cdot 85 = 36 \text{ г},$$

где 0,42 – количество молей NaCl, которое выделится в осадок при получении 1 SE раствора E''<sub>100</sub>;

58,45 – молекулярная масса NaCl.

После отделения NaCl к раствору следует прибавить воды:

$$100 \cdot 0,43 \cdot 18 / 0,8 \cdot 85 = 11,4 \text{ г,}$$

где 0,43 – количество молей воды, которое добавляется к 1 SE раствора E''<sub>100</sub>.

При охлаждении раствора до 25°C выкристаллизуется KNO<sub>3</sub>:

$$100 \cdot 0,465 \cdot 101,11 / 0,8 \cdot 85 = 69 \text{ г,}$$

где 0,465 – количество молей KNO<sub>3</sub>, выделяющееся в твердую фазу из 1 SE раствора E''<sub>100</sub>;

101,11 – молекулярная масса KNO<sub>3</sub>.

### Вопросы и задания

**Задание 1.** 15 т 25%-ного раствора KCl охлаждаются от 100°C до 0°C. Определить количество соли, которое выделится при этом в твердую фазу.

**Задание 2.** Определить количество воды, которое следует выпарить из 1000 кг 35%-го раствора NaBr при 90°C для получения в твердой фазе 100 кг NaBr.

**Задание 3.** 100 кг раствора KNO<sub>3</sub>, насыщенного при 20°C, смешивают со 130 кг 90%-го этилового спирта. Определить, какое количество KNO<sub>3</sub> выделится при этом в твердую фазу.

**Задание 4.** 1200 кг раствора, содержащего 100 кг NaCl, 100 кг KCl и 1000 кг H<sub>2</sub>O, упаривается при 100°C до начала кристаллизации соли. Полученный насыщенный раствор охлаждается до 10°C. Определить количество воды, выпариваемой в этом процессе, какие соли и в каком количестве выпадают в твердую фазу.

**Задание 5.** Рассчитать, сколько нужно взять воды, карналлита и бишофита для получения 1 ME раствора F.

**Задание 6.** Простой суперфосфат, полученный разложением апатита в камере серной кислоты при 100°C, имеет влажность 12% и степень разложения апатита 88%. Количество израсходованной серной кислоты – 72 кг безводной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 100 кг апатита. Определить концентрацию фосфорной кислоты в

жидкой фазе суперфосфата перед началом второй стадии процесса и отношение между количеством монокальцийфосфата в твердой фазе и количеством жидкой фазы в камерном продукте при охлаждении его до 40°C.

**Задание 7.** В каком соотношении следует смешать аммофос, содержащий 11,9% N и 60,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, нитрат аммония, содержащий 34,8% N, и нитрат калия, содержащий 13,6% N и 45,7% K<sub>2</sub>O, чтобы получить смешанное удобрение с соотношением N : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : K<sub>2</sub>O = 0,5 : 2,5 : 1?

**Задание 8.** Раствор NaCl подвергается аммонизации, а затем карбонизации углекислым газом до получения раствора насыщенного NaHCO<sub>3</sub>. Конечная температура карбонизации 32°C. Определить: количество NaHCO<sub>3</sub>, которое может быть получено из 100 кг NaCl в этом процессе; степень использования натрия и аммиака; концентрацию исходного раствора NaCl.

**Задание 9.** 100 кг фосфорной кислоты, концентрации 22% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, взаимодействуют при 50°C со 120 кг известкового молока, имеющего концентрацию 12% CaO. Определить количество твердого дикальцийфосфата, которое может быть получено в этом процессе, если принять, что реакция между фосфорной кислотой и известковым молоком протекает полностью.

## Список литературы

### 1. Перечень основной литературы:

1. Кондауров, Б.П., Александров, В. И., Артемов, А.В. Общая химическая технология: учеб.пособие. – М.: Академия, 2012
2. Калекин, В. С. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии : учебное пособие / В. С. Калекин. - 2-е изд., перераб. и доп. - Омск : Изд-во ОмГТУ, 2006. - 92с. - Библиогр.: с. 89. - ISBN 5-8149-0368-6,

### 2. Перечень дополнительной литературы:

Дополнительная литература

- 1 Абалони Б.Е. Основы химических производств: учебное пособие / Б.Е. Абалони, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди. - М.: Химия, 2001. - 472 с. - Библиогр.: с. 472
- 2 Химическая технология неорганических веществ: Учебное пособие. Рек. МО. Т.1 / Под ред. Т.Г.Ахметова, Р.Т.Порфирьева, Л.Г.Гайсин, Л.Т.Ахметова. - М: Высш. шк., 2002. - 688с.

### Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. [www.biblioclub.ru](http://www.biblioclub.ru) – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. [catalog.ncstu.ru](http://catalog.ncstu.ru) – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. [www.library.stavsu.ru](http://www.library.stavsu.ru) – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ