

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 «Гетерогенные процессы неорганических веществ»  
для студентов очной формы обучения  
направления подготовки  
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2023

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Гетерогенные процессы неорганических веществ». Указания предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

*Составители*

*Е.В. Вернигорова, старший преподаватель*

*Отв. редактор*

*Т.С. Чередниченко, канд. хим. наук.*

Содержание	
Практическое занятие 1. Основные показатели химико-технологического процесса	4
Практическое занятие 2. Материальный баланс химико-технологического процесса	10
Практическое занятие 3. Тепловой баланс химико-технологического процесса	15
Практическое занятие 4. Определение энергии активации химической реакции различными методами	22
Практическое занятие 5. Фазовое равновесие однокомпонентных систем	29
Практическое занятие 6. Фазовое равновесие двухкомпонентных систем.	35
Практическое занятие 7. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем	43
Практическое занятие 8. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем с кристаллогидратом	50
Практическое занятие 9. Графические расчеты по диаграммам четверных систем	55
Практическое занятие 10. Адсорбция на поверхности непористых адсорбентов	62
Практическое занятие 11. Адсорбция на поверхности пористых адсорбентов	81
Практическое занятие 12. Капиллярная конденсация	90
Практическое занятие 13. Адсорбция на поверхности раздела раствор – газ	103
Список литературы	127

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

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

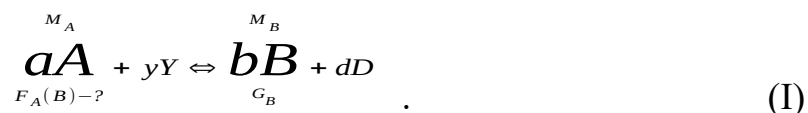
### Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

**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

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

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

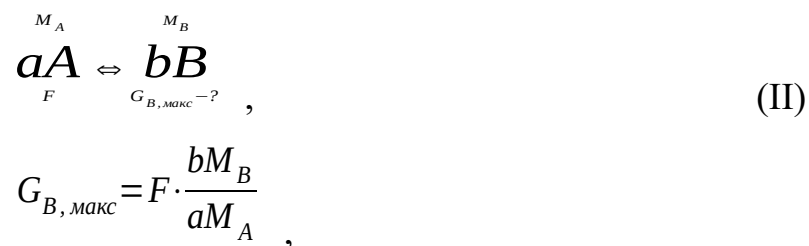
Бывает химический выход и технологический.

Химический ( $\Phi$ ) – для характеристики только реакционного аппарата.  $\Phi$  – отношение фактически полученного продукта к его теоретическому (максимально возможному, рассчитанному по стехиометрическому уравнению основной реакции).

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

где  $G_{B, \text{макс}}$  – 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



а выход продукта на пропущенное сырье составит

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

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

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

Для простой реакции типа  $A \rightarrow B$ :

$$\Phi_{B(A)}^{\text{прон}} = 1 .$$

Для сложной реакции (последовательной, параллельной):

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

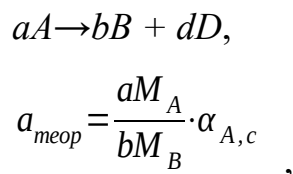
Иногда используют понятие – *выход продукта на превращенное сырьё*. В этом случае  $G_{B, \text{макс}}$  рассчитывают по уравнению, в котором вместо  $F$  (пропущенное сырье) подставляют  $F - P$  (превращенное сырье):

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

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

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

для циркуляционных систем

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

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

Для циркуляционных процессов в несколько стадий учитывают селективность каждой стадии.

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

С учетом потерь

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

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

Если потери отнесены к целевому продукту, то

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

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:

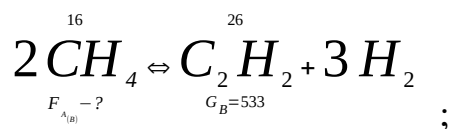
$$P = 570 \text{ кг}$$

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

Тогда степень превращения

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

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 ацетиленов составляет:

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

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  $C_4H_{10} = C_3H_6 + CH_4$

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

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

### Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

**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. Производительность 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:

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

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

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

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

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



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

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



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

$$g_{CH_4} = F_1 \cdot \frac{M_{CH_4}}{M_{C_3H_8}} = 8,1 \cdot \frac{16}{44} = 2,95 \text{ кг.}$$



$$g_C = F_2 \cdot \frac{3M_C}{M_{C_3H_8}} = 2,7 \cdot \frac{3 \cdot 12}{44} = 2,2 \text{ кг;}$$

$$g_{H_2}^2 = F_2 \cdot \frac{4M_{H_2}}{M_{C_3H_8}} = 2,7 \cdot \frac{4 \cdot 2}{44} = 0,5 \text{ кг.}$$

Сведем все полученные результаты в таблицу 1 материального баланса.

Таблица 1 – Материальный баланс

Приход							Расход					
п/п	Сырье	кг/ч	%	м <sup>3</sup> /ч	кмоль	% об.	Продукты	кг/ч	%	м <sup>3</sup> /ч	кмоль	% об.

			масс.		/ч				масс.		/ч	
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.

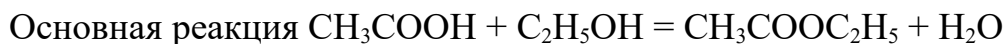
Состав рассола, % (масс.): NaCl – 25; NH<sub>3</sub> – 6,8; H<sub>2</sub>O – 68,2.

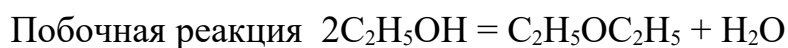
Содержание углекислого газа, % (об.): CO<sub>2</sub> – 68, N<sub>2</sub> – 32.

Потери CO<sub>2</sub>, % (масс.): 5.

Конверсия CO<sub>2</sub> - 65%.

3. Рассчитать материальный баланс следующего процесса:





Производительность реактора  $\Pi = 7600$  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,  $X_A = 85\%$

Селективность основной реакции,  $\Phi = 96\%$

Состав исходного реагента А, % масс.

$C_2H_5OH = 96$

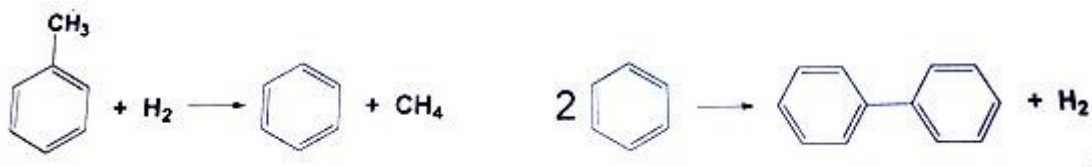
$H_2O$  (примесь) = 4

Состав исходного реагента В, % масс.

$CH_3COOH = 99$

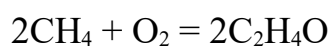
$HCOOH = 1$

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:



## **2 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	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы



**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:

$$c = a_0 + a_1T + a_2T^2.$$

Чаще всего приходится иметь дело со смесями веществ. Поэтому в формулу (6) подставляют теплоемкость смеси  $c_{\text{см}}$ , 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  $c_3$ ,

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

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

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

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 ( $Q'_{\text{ф}}$ ): 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  $Q_{\text{п}}$  можно учитывать по потере количества теплоты теплоносителем, например, греющей водой ( $G_{\text{всв}}$ )

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

паром

$$Q_{\text{п}} = G \cdot r$$

или же по формуле теплопередачи через греющую стенку

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

где  $k_{\text{т}}$  – коэффициент теплопередачи;

$F$  – поверхность теплообмена;

$t_r$  и  $t_x$  – 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 ( $Q'_n$ ). 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:

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

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

где  $B$  – расход топлива, м<sup>3</sup>/с или кг/с;

$Q_n^p$  – низшая теплота сгорания топлива, Дж/м<sup>3</sup> или Дж/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;

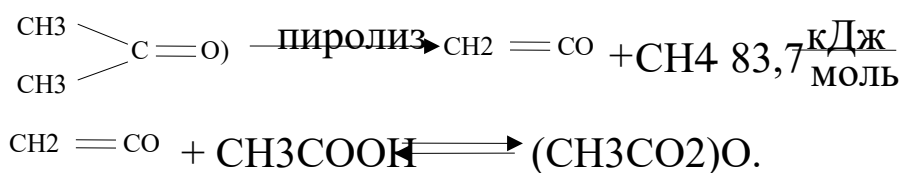
$q_{исп} = 553,5$  кДж/кг – теплота испарения ацетона;

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

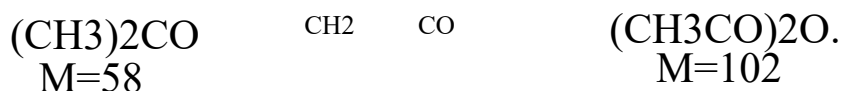
$C_{p2} = 2,26$  кДж/кг – теплоемкость реакционной смеси при  $800^\circ\text{C}$ .

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>р</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:  $H_2S = 91,3$ ;  $SO_2 = 5,5$ ;  $H_2 = 0,8$ ;  $CH_4 = 0,9$ ;  $C_2H_6 = 0,5$ ;  $C_3H_8 = 0,5$ ;  $C_4H_{10} = 0,5$ . Газ поступает в количестве  $2250 \text{ м}^3/\text{час}$ ; 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  $3415700 \text{ кДж/кмоль}$  и  $409872 \text{ кДж/кмоль}$ . Расчет вести на  $100 \text{ кг}$  колчедана.

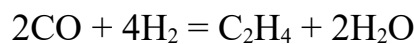
4. Рассчитать материальный и тепловой баланс трубчатой печи для конверсии природного газа. Состав природного газа, % объемные:  $CH_4-97,8$ ;  $C_2H_6-0,5$ ;  $C_3H_8-0,2$ ;  $C_4H_{10}-0,1$ ;  $N_2-1,4$ .

-отношение пар-газ в исходной смеси  $2,5$ ;

-степень конверсии газа по углероду  $-67\%$ ;

Расчет ведем на  $100 \text{ м}^3$  природного газа (при нормальных условиях).

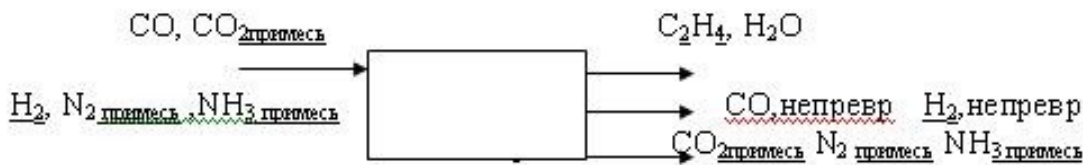
Материальный и тепловой баланс



CO – содержит  $10\%$  примеси  $CO_2$ . Подается с избытком  $1,1$ .  $H_2$  – содержит  $10\%$   $N_2$  и  $5\%$   $NH_3$  Конверсия  $H_2$  –  $65\%$ . Температуру реагентов применять  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Расчет вести на  $1 \text{ т. } C_2H_4$ .

Схема движения материальных потоков



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

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

### Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

### 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  $A \rightarrow B$

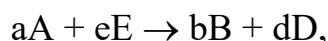
$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(A)}}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{(B)}}{d\tau} \quad (28)$$

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  $dc_i/dt$  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

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_{on}}{RT^2}, \quad (32)$$

а в интегральной форме

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{on}}{2,303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right), \quad (33)$$

$$\lg k = -\frac{E_{on}}{2,303 RT} + const, \quad (34)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_{on}}{2,303 RT}}, \quad (35)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$k_0$  – постоянная (предэкспоненциальный множитель – учитывает число соударений, вероятность распада активного комплекса, пространственную ориентацию молекул);

$E_{on}$  – 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  $T$ .

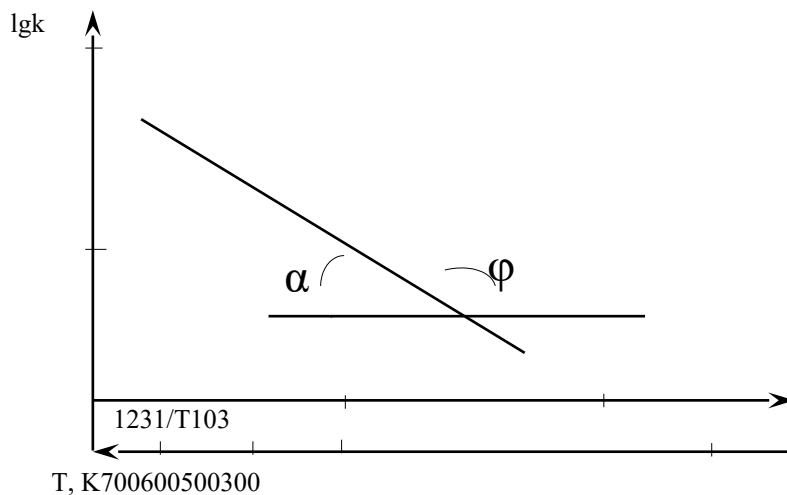


Рисунок 12 – Температурная зависимость константы скорости химической реакции

Часто уравнение Аррениуса представляют в виде линейной зависимости  $E$

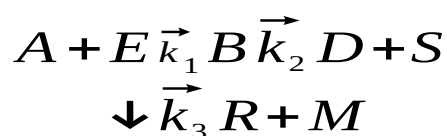
$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT. \quad (37)$$

Для определения значения энергии активации  $E_a$  графическим методом строится график в координатах  $\lg k - 1/T$  (рисунок 12).

$$E_a = -2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \varphi = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tga}. \quad (38)$$

### Задача 1

Напишите выражение скорости реакции по каждому компоненту для сложной реакции

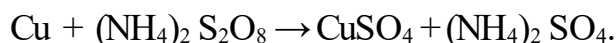


Эта реакция включает три стадии с константой скоростей соответственно  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ . Вторая и третья стадии являются последовательными по отношению к первой стадии и параллельными по отношению друг к другу

$$\begin{aligned} r_A &= -\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 \cdot C_A \cdot C_E, \\ r_B &= -\frac{dC_B}{d\tau} = k_2 \cdot C_B + k_3 \cdot C_B - k_1 \cdot C_A \cdot C_E, \\ r_D &= -\frac{dC_D}{d\tau} = -k_2 \cdot C_B, \\ r_M &= -\frac{dC_M}{d\tau} = -k_3 \cdot C_B. \end{aligned}$$

### 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

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,02 - 1,50}{3,41 - 3,02} 10^3$$

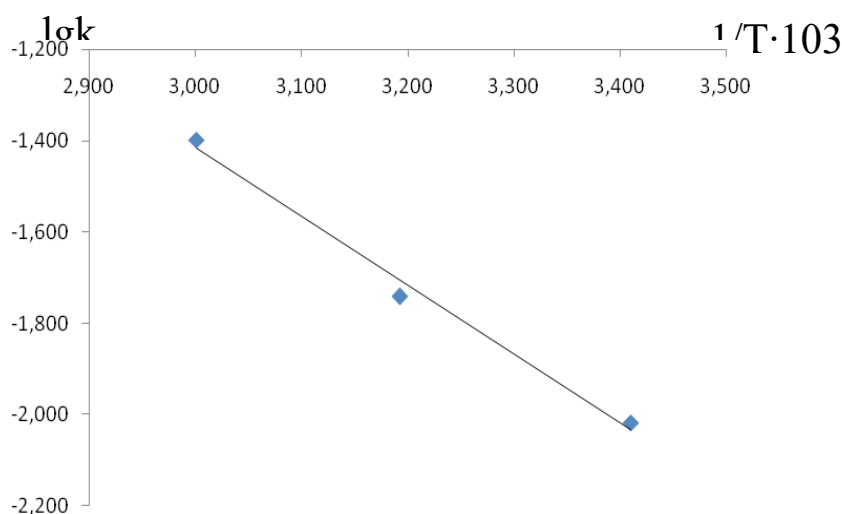


Рисунок 13 – Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  для реакции окисления меди

Определяем энергию активации по уравнению (38):

$$E_a = -2,303 \cdot 8,314 \cdot \operatorname{tg} \alpha = -2,303 \cdot 8,314 \cdot \frac{-2,02 - 1,50}{3,41 - 3,02} 10^3 = 25522,4 \text{ Дж/моль.}$$

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-Клапейрона.

### Наименование формируемых компетенций

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

**Теоретические основы:** Влияние давления на температуру фазового перехода описывает уравнение [Клаузиуса-Клапейрона](#):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\phi n}}{T_{\phi n} \cdot \Delta V_{\phi n}} \quad (10)$$

Здесь  $\Delta V_{\phi n} = V_2 - V_1$  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 состояниях ( $V_g \gg V_{ж}$ ,  $V_g \gg V_t$ ), уравнение (10) для частных случаев испарения и возгонки примет следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\phi n}}{T_{\phi n} \cdot \Delta V_2} \quad (11)$$

Для многих веществ скрытая теплота парообразования или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение (11) можно проинтегрировать:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\lambda_{\phi n}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (12)$$

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*)  $\Delta V_{пл} > 0$  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):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{субл.} = \frac{\Delta H_{субл.}^M}{T_{субл.} \cdot \Delta V_{субл.}} \quad (13)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{исп.} = \frac{\Delta H_{исп.}^M}{T_{исп.} \cdot \Delta V_{исп.}}, \quad (14)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{пл.} = \frac{\Delta H_{пл.}^M}{T_{пл.} \cdot \Delta V_{пл.}}. \quad (15)$$

Для всех эндотермических фазовых переходов ( $\Delta H_{субл.} > 0$ ,  $\Delta H_{исп.} > 0$ ,  $\Delta H_{пл.} > 0$ ) 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 молярная теплота сублимации  $\Delta H_{субл.}^M > \Delta H_{исп.}^M$ , следовательно

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{субл.} > \left(\frac{dT}{dP}\right)_{исп.}. \quad (16)$$

Исключение составляет фазовый переход – плавление в таких однокомпонентных системах как  $H_2O$ ,  $Bi$ ,  $Ga$ , для которых  $\Delta V_{пл.}^M < 0$ , поскольку  $V_{тв.}^M > V_{жидк.}^M$ . На диаграммах состояния указанных систем кривая плавления носит обратно пропорциональный характер, т.е. с увеличением давления насыщенного пара  $P_{н.п.}$  в системе  $T_{пл.}$  снижается.

Для фазовых переходов с участием паровой фазы (испарение, сублимация) 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

$\Delta H_{субл.}^M$ .

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ф.н.}}{R} \cdot \frac{1}{T} + const \quad (17)$$

или

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{ф.н.}}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{const}{2,303} \quad (18)$$

Уравнение (18) представляет собой прямолинейную обратно пропорциональную зависимость, как показано на рисунке 1:

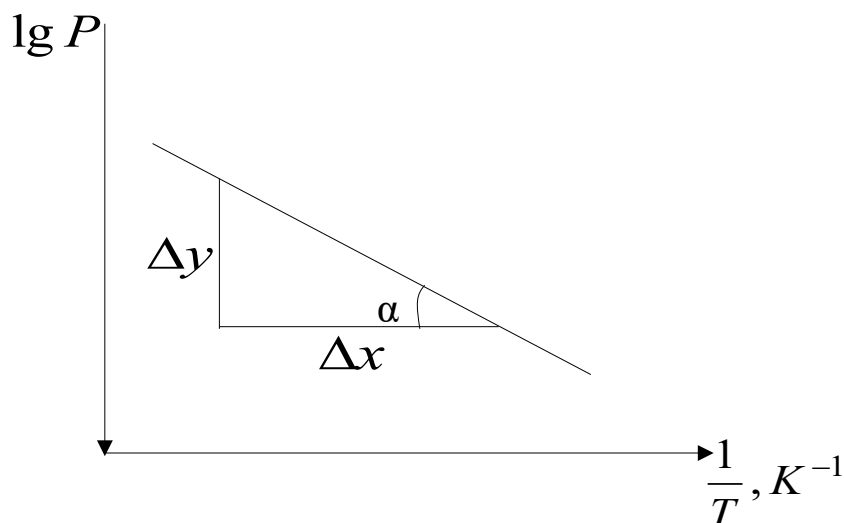


Рисунок 1 – Линейная форма уравнения Клаузиуса-Клапейрона

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:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -\frac{\Delta H_{ф.н.}^M}{2,303 R} \quad (19)$$

следовательно: 
$$\Delta H_{\phi.n.}^M = -2.303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}} \right]. \quad (20)$$

### 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

$$\lg \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

$$\Delta H_{исп} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot \frac{112,2 \cdot 88,2}{112,2 - 88,2} \lg \left( \frac{1,013 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^3} \right) = 8,62 \quad \text{кДж/моль}$$

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:  $\operatorname{tga} = -\Delta H_{исп}/2,3R$ . 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

$$\operatorname{tga} = -a/b = -0,96/2,22 \cdot 10^{-3} = -432,$$

$$\Delta H_f = 432 \cdot 2,3 \cdot 8,314 = 8,27 \quad \text{кДж/моль}.$$

*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  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и  $30\text{ }^\circ\text{C}$  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  $59,2\text{ }^\circ\text{C}$ . Оцените давление паров брома при  $15\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $1000\text{ K}$  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 плавления 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.

#### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

#### **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.

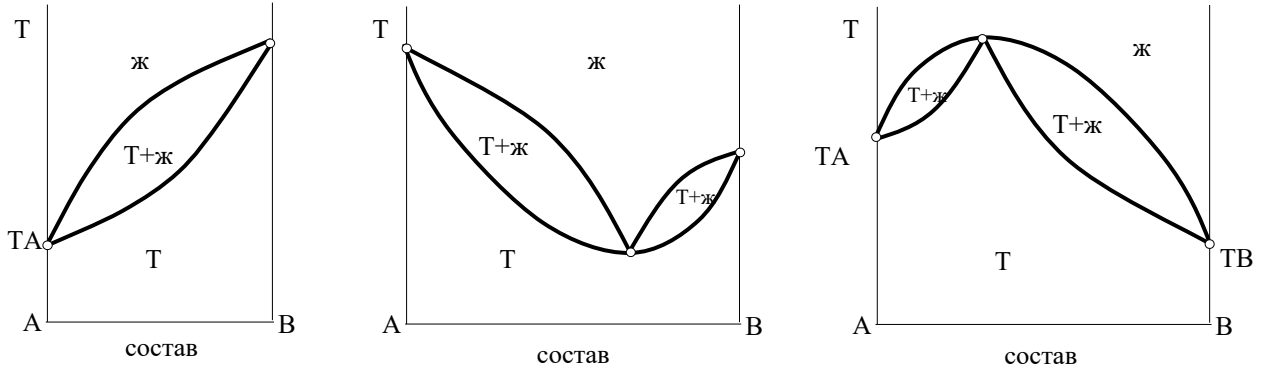


Рисунок 3 – Диаграммы плавкости с образованием изоморфных смесей

с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением с конгруэнтно плавящимся химическим соединением  
с эвтектикой

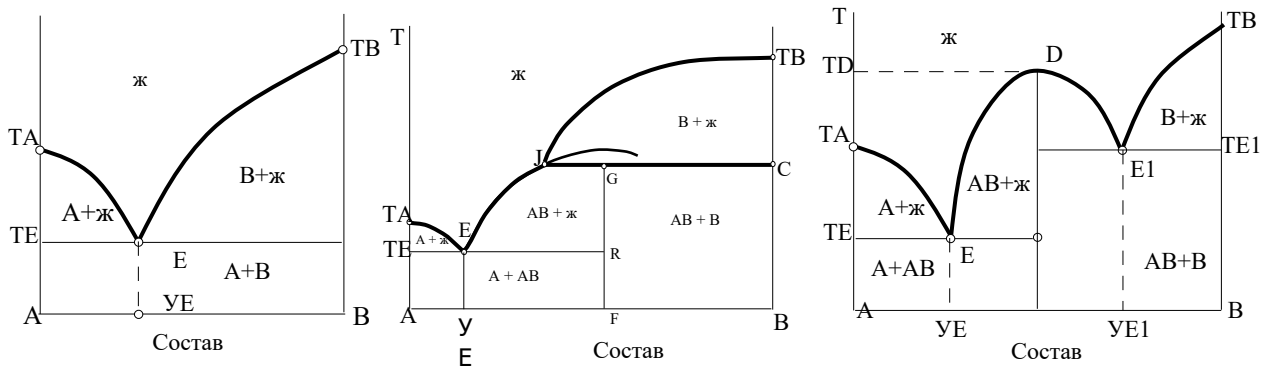


Рисунок 4 – Диаграммы плавкости с образованием неизоморфных смесей

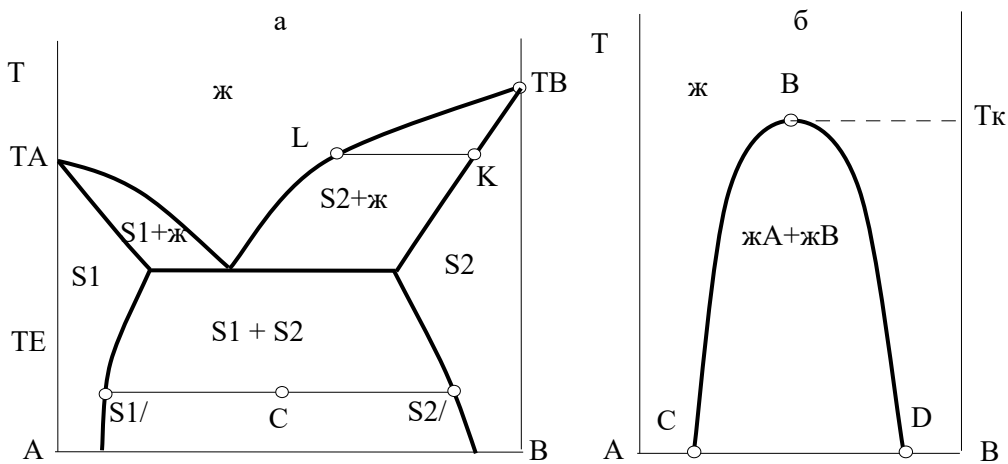


Рисунок 5 – Диаграммы плавкости с ограниченной растворимостью в твердой (а) и жидкой (б) фазах

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

$$\lg X_i = \frac{\Delta H_{пл,i}}{2,303 R} \left( \frac{1}{T_{0,i}} - \frac{1}{T} \right), \quad (21)$$

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

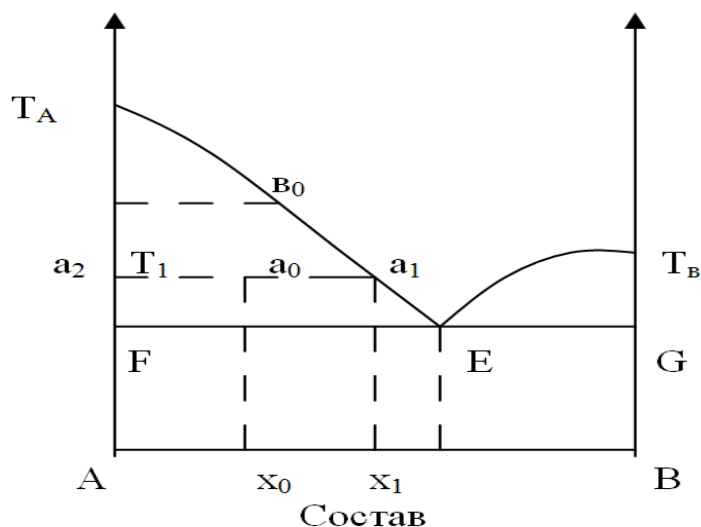


Рисунок 6 – Система с эвтектикой (к выводу правила рычага)

$$m/M = x_0/x_1,$$

$$1 - m/M = 1 - x_0/x_1 = (x_1 - x_0)/x_1,$$

$$m_0 = m_1 + m_2,$$

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  $a_2a_1$  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

$$\frac{\text{масса кристаллов } (z)}{\text{масса расплава } (z)} = \frac{a_0 a_1}{a_2 a_0} . \quad (25)$$

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  $T_AE$  и прямая  $EF$ ). 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:

$$\omega_{AB_3} = 3 \cdot 121,8 / (197,0 + 3 \cdot 121,8) \cdot 100 = 64,97 \% \text{ В.}$$



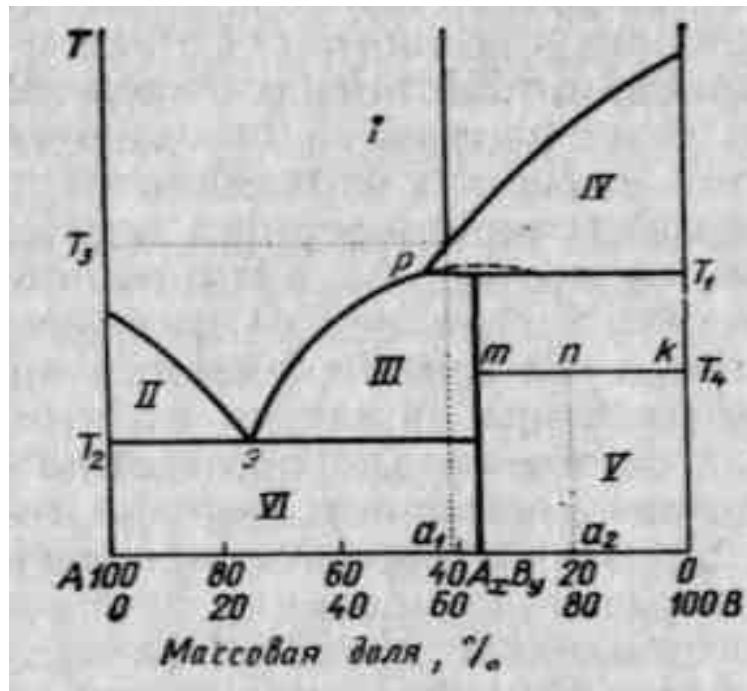


Рисунок 7 – Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют неустойчивое химическое

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:

$$\frac{x}{1-x} = 1,33 \quad ; \quad m_{mB} = x = \frac{1,33}{2,33} = 0,57 \quad \text{кг}; \quad m_{AB_3} = 0,43 \quad \text{кг}.$$

Вопросы и задания

**Задача 1.** Система, диаграмма которой показана на рисунке 1, в исходном состоянии содержит 20% (масс.) компонента В при температуре T1, а исходная масса системы равна 2 кг. Определить:

1) какой компонент и в каком количестве должен быть добавлен к исходной системе, чтобы при температуре T1 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.

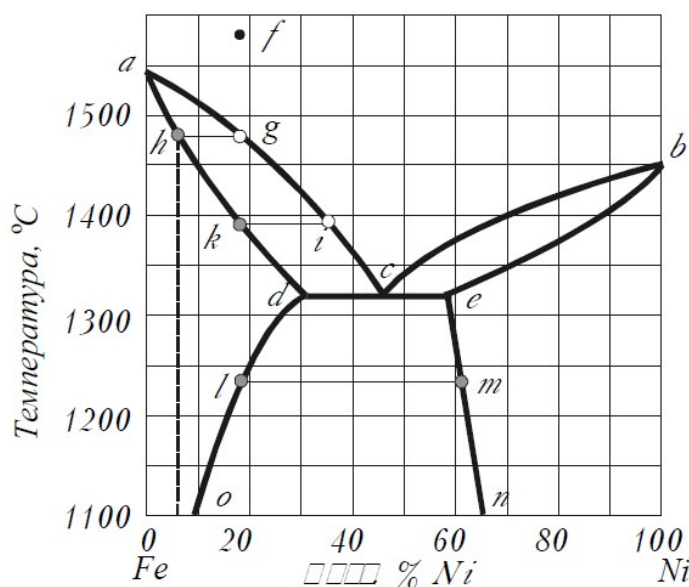
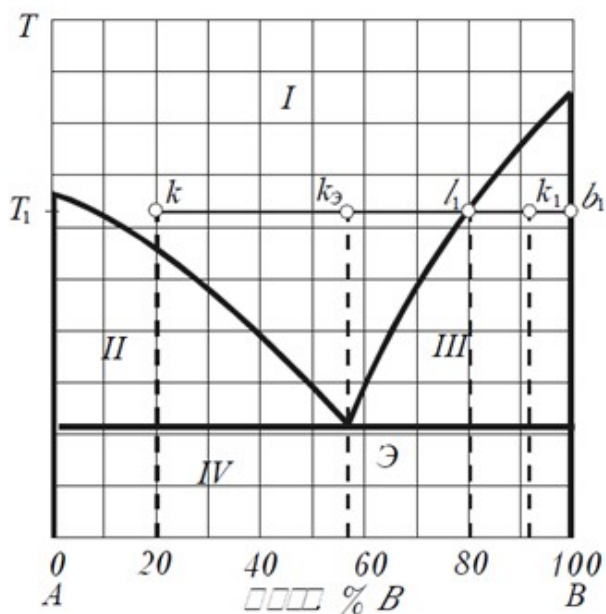


Рисунок 1. Диаграмма плавкости системы А-В

**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 °С;

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 оС;

6) каковы составы и массы равновесных фаз при температуре 450 °С, если общая масса системы составляет 3 кг.

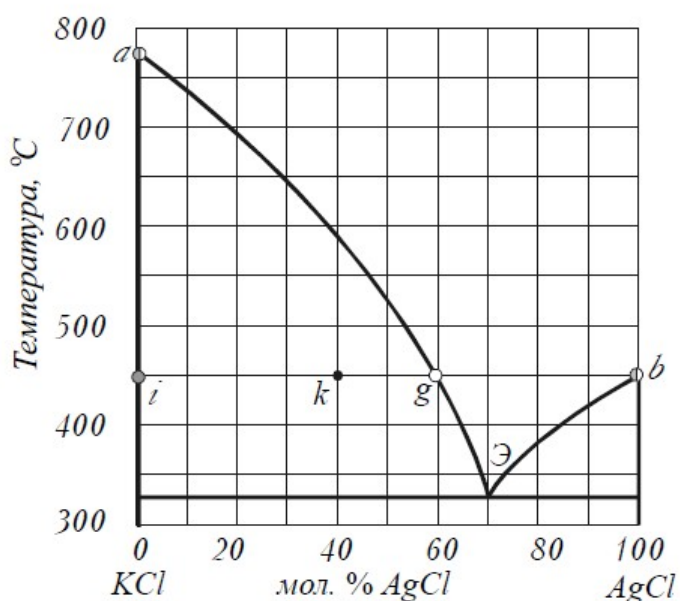


Рисунок 3. Диаграмма плавкости системы  $KCl-AgCl$

## **Практическое занятие 7. Фазовое равновесие трехкомпонентных систем**

**Цель занятия:** Научить студентов определять число и состав конденсированных фаз трехкомпонентных систем используя изотермические диаграммы состояния.

### **Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

**Теоретические основы:** Состав тройной системы, в которой кроме молярных долей состав системы можно задавать массовыми или объёмными долями, удобно выразить 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:

1.

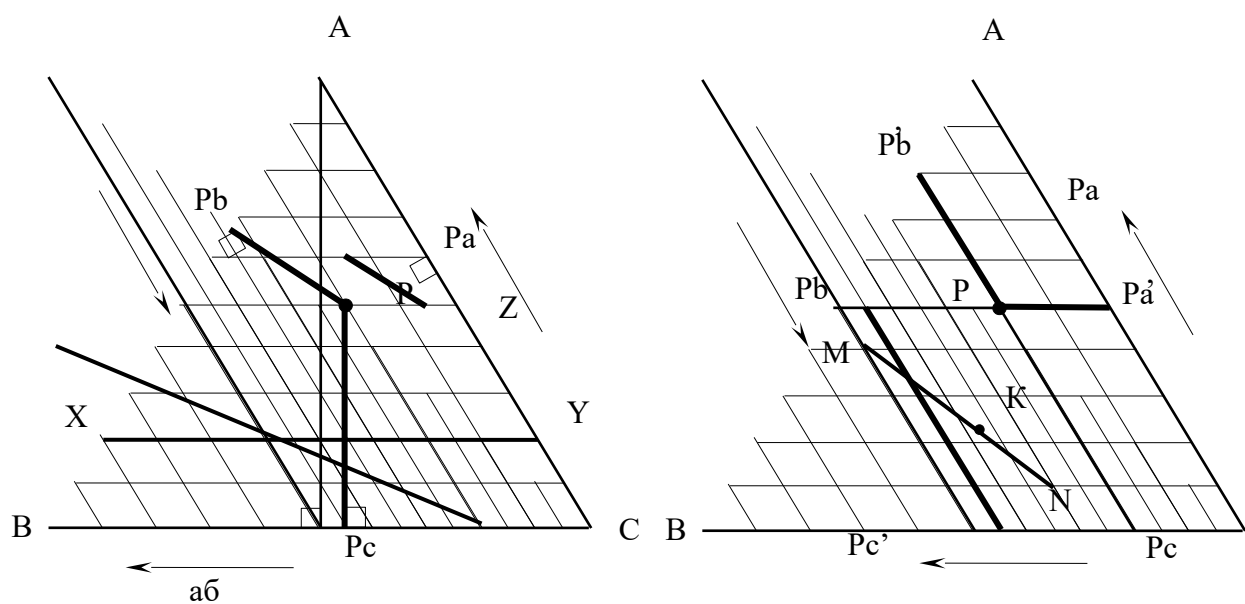


Рисунок 6.1 – Изображение составов трехкомпонентной системы методом Гиббса (а) и методом

2. 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 BZ (рисунок 6.1(a)) отношение между количествами веществ A и C одинаково и равно  $40 \div 60$ .

3. 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 XY (рисунок 6.1(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 6.1(б)), состав второй (II) фазы – точкой N. Тогда

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

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

На рисунке 9 изображена кристаллизация солей при изотермическом испарении раствора.

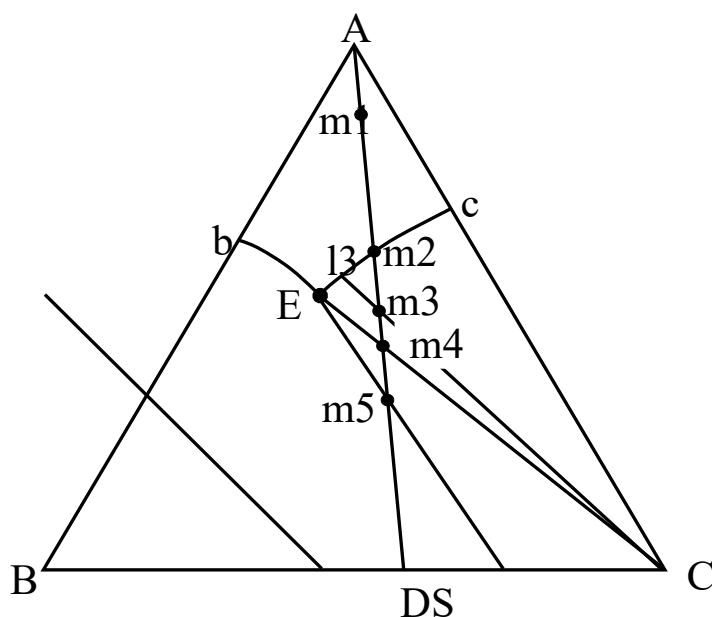


Рисунок 9 – Изотерма растворимости в системе B-C-A

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:

$$\frac{\text{Количество испаренной воды}}{\text{Количество оставшейся системы}} = \frac{m_1 m_5}{m_1 A};$$

$$\frac{\text{Количество осадка}}{\text{Количество раствора}} = \frac{E m_5}{m_5 S}; \quad (27)$$

$$\frac{\text{Количество соли } C \text{ в осадке}}{\text{Количество соли } B \text{ в осадке}} = \frac{BS}{CS}.$$

**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.

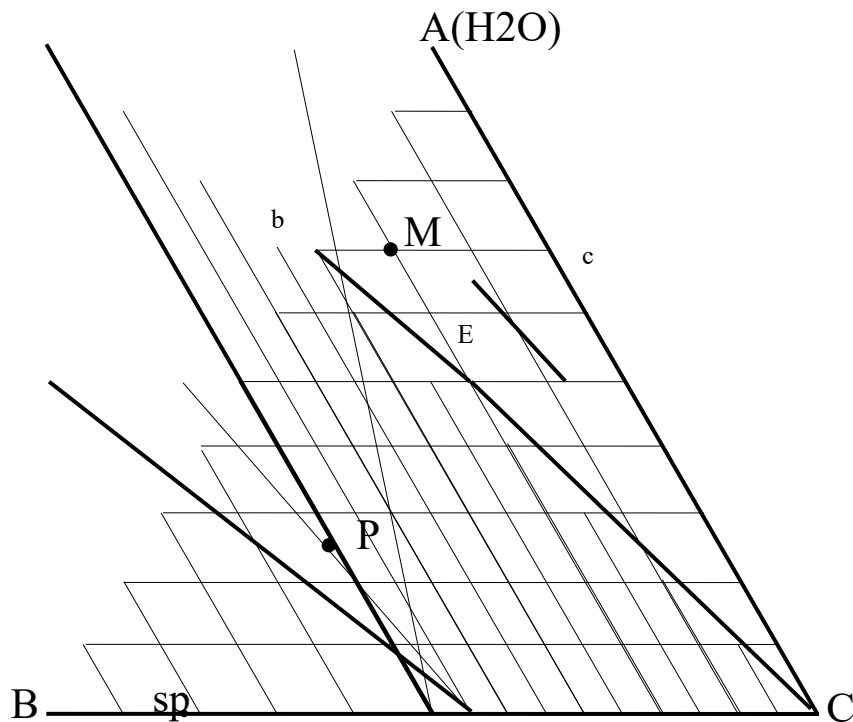


Рисунок 10 – Изотермическое сечение политермы

**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 двигается 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).

$$\frac{EP}{Ps_p} = \frac{m_{oc}}{m_p}; \quad \frac{59}{61} = \frac{40,5 - m_p}{m_p}.$$

$$\text{Количество раствора} \quad m_p = 21,0 \text{ кг}.$$

$$\text{Количество осадка} \quad m_{oc} = 40,5 - m_p = 19,5 \text{ кг}.$$

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 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<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.

### **Наименование формируемых компетенций**

<b>Индекс</b>	<b>Формулировка:</b>
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

### **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.

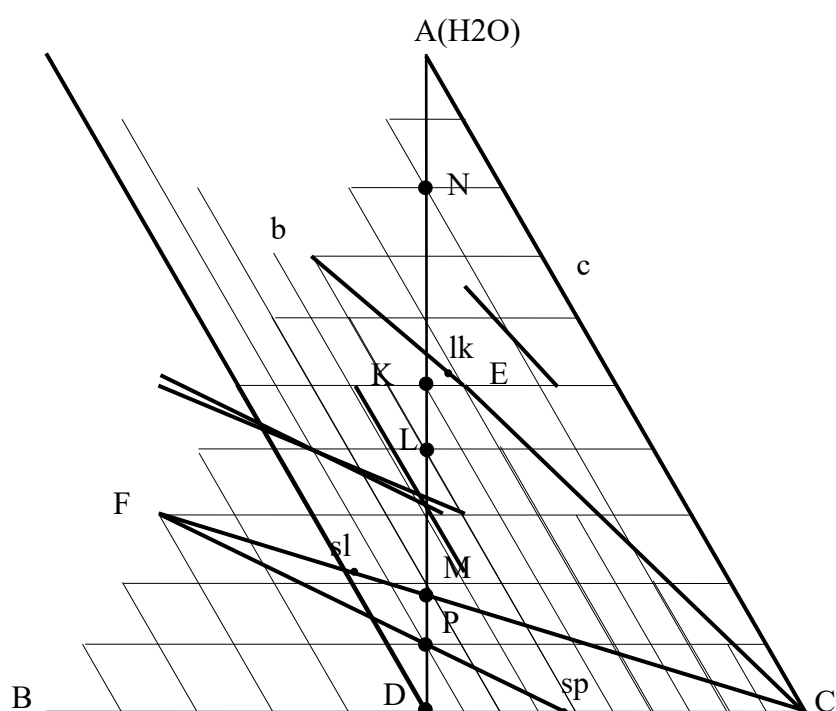


Рисунок 7.1 – Изотерма растворимости в системе, в которой существует кристаллогидрат

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 B и C не изменяются (по 100 г), определим содержание A, 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
M	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
P	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 K, L, M, P, в осадок которых входит кристаллогидрат, состав твердой фазы количественно выглядит следующим образом:

точка	B		C		кристаллогидрат	
	г	%	г	%	г	%
K	–	–	–	–	35	100
L	–	–	35	30	82	70
M	–	–	100	41	144,5	59
P	45	21	100	45	75	34

Вопросы и задания.

Задача 1. Пользуясь диаграммой растворимости в воде (A) двух солей (B и C), 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.

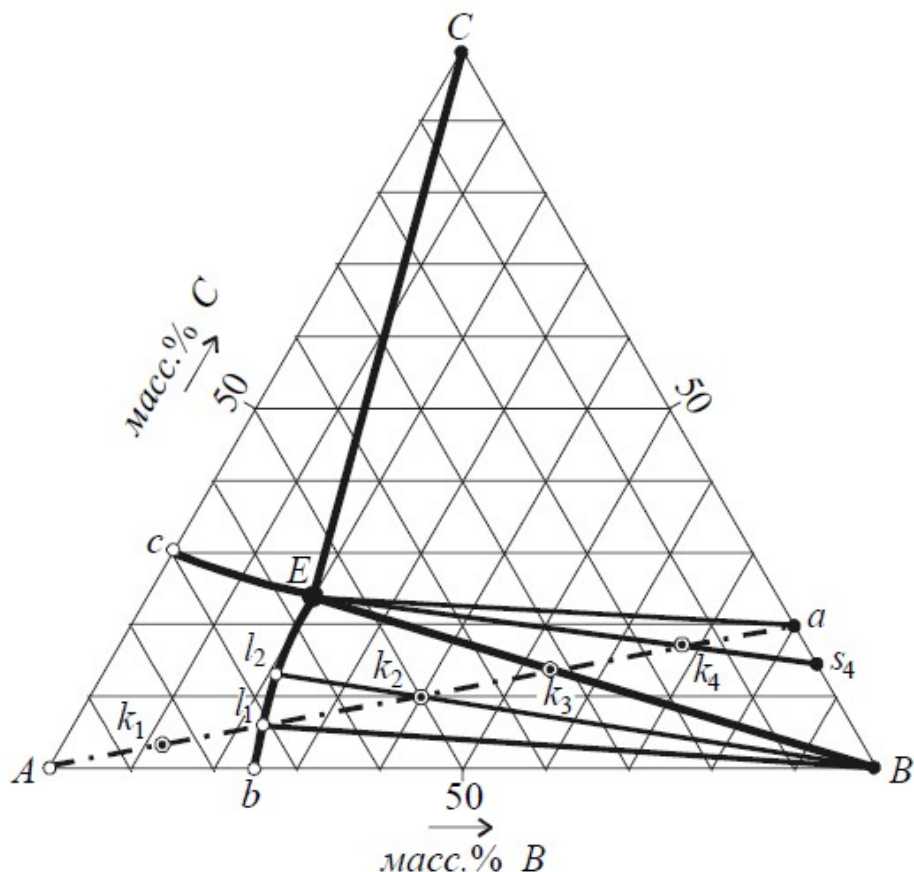


Рисунок 7.2 Диаграмма растворимости солей В и С в воде

Задача 4. Коэффициент распределения иода между водой и  $CCl_4$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  равен 0,0117. В обоих растворителях иод имеет одинаковую молярную массу. Какой объем  $CCl_4$  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.

**Наименование формируемых компетенций**

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

**Теоретические основы:** Растворы трех солей с общим ионом образуют простую четырехкомпонентную систему. Изотермическая фазовая диаграмма такой системы изображается с помощью тетраэдра или призмы. Для практических 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  $\text{KCl}$ .

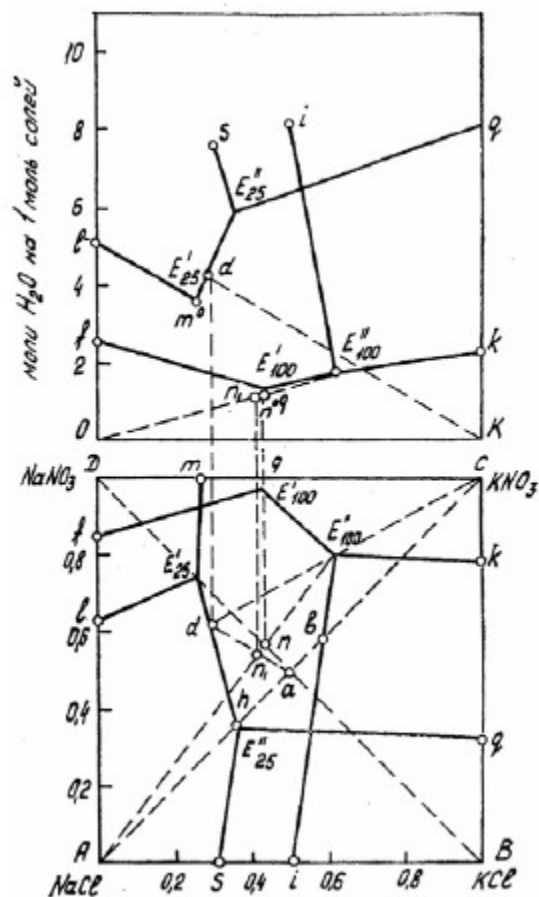


Рисунок 12 – Изотермы растворимости в системе  $\text{NaNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$

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 выпаривании 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  $E_{100}$ .

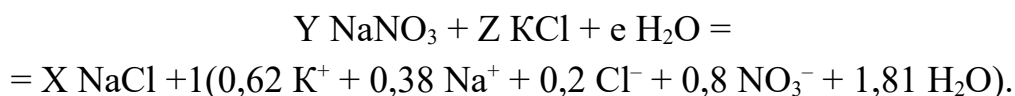
Тогда после отделения выделившегося  $\text{NaCl}$  кристаллизация  $\text{KNO}_3$  идет по наиболее длинному пути  $E''_{100}d$ . Это обеспечивает наибольший выход  $\text{KNO}_3$ .

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 СЕ раствора  $E''_{100}$ :



Составляем и решаем частные уравнения:

$$\text{по } \text{K}^+ \quad Z = 0,62,$$

$$\text{по } \text{H}_2\text{O} \quad e = 1,81,$$

$$\text{по } \text{Cl}^- \quad Z = X + 0,2,$$

$$\text{по } \text{Na}^+ \quad Y = X + 0,38,$$

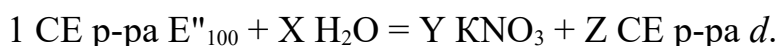
$$X = 0,42; \quad Y = 0,8.$$

Таким образом, для получения 1 СЕ 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  $\text{NaCl}$ .

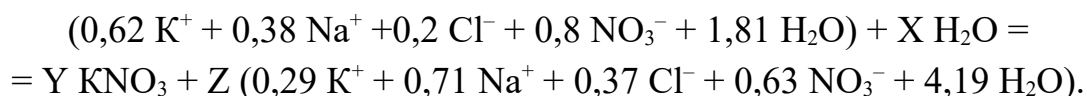
2. Составим уравнение материального баланса охлаждения 1 СЕ раствора  $E''_{100}$  до  $25^\circ\text{C}$ . При этом следует учесть, что на водной диаграмме луч кристаллизации  $\text{KNO}_3$ , соединяющий точки  $K$  и  $d$ , проходит выше точки  $E''_{100}$ .

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:

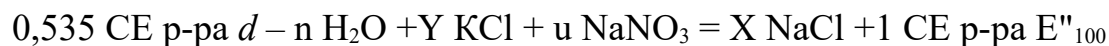


Составляем и решаем частные уравнения:

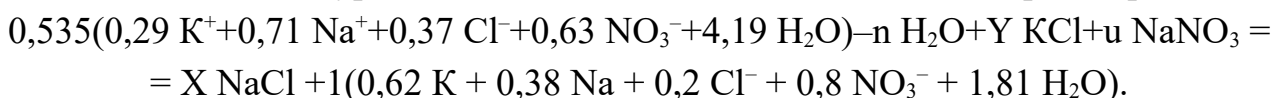
$$\begin{aligned} \text{по Na}^+ 0,38 &= 0,71 Z, Z = 0,535, \\ \text{по K}^+ 0,62 &= Y + 0,29 Z, Y = 0,465, \\ \text{по H}_2\text{O } 1,81 + X &= 4,19 Z, X = 0,43, \end{aligned}$$

т. е. перед охлаждением 1 CE 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 CE раствора  $d$ .

3. Чтобы из раствора  $d$  вновь получить 1 CE 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  $\text{NaCl}$ :



Подставляем в уравнение составы исходного и конечного растворов:



Составляем и решаем частные уравнения:

$$\begin{aligned} \text{по K}^+ 0,535 \cdot 0,29 + Y &= 0,62, \\ \text{по Na}^+ 0,535 \cdot 0,71 + u &= X + 0,38, \\ \text{по Cl}^- 0,535 \cdot 0,37 + Y &= X + 0,2, \\ \text{по H}_2\text{O } 0,535 \cdot 4,19 - n &= 1,81, \end{aligned}$$

$$n = 0,43; X = 0,465; Y = 0,465; Z = 0,465;$$

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  $KCl$ ,  $NaNO_3$  и  $H_2O$ .

После смешения 100 г  $NaNO_3$ , 68 г  $KCl$  и 48 г  $H_2O$  при  $100^\circ C$  в твердую фазу выделится  $NaCl$ :

$$100 \cdot 0,42 \cdot 58,45 / 0,8 \cdot 85 = 36 \text{ г,}$$

где 0,42 – количество молей  $NaCl$ , которое выделится в осадок при получении 1 СЕ раствора  $E''_{100}$ ;

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 СЕ раствора  $E''_{100}$ .

При охлаждении раствора до  $25^\circ C$  выкристаллизуется  $KNO_3$ :

$$100 \cdot 0,465 \cdot 101,11 / 0,8 \cdot 85 = 69 \text{ г,}$$

где 0,465 – количество молей  $KNO_3$ , выделяющееся в твердую фазу из 1 СЕ раствора  $E''_{100}$ ;

101,11 – молекулярная масса  $KNO_3$ .

### Вопросы и задания

**Задание 1.** 15 т 25%-ного раствора  $KCl$  охлаждаются от  $100^\circ C$  до  $0^\circ C$ . 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  $90^\circ C$  для получения в твердой фазе 100 кг  $NaBr$ .

**Задание 3.** 100 кг раствора  $KNO_3$ , насыщенного при  $20^\circ C$ , смешивают со 130 кг 90%-го этилового спирта. Определить, какое количество  $KNO_3$  выделится при этом в твердую фазу.

**Задание 4.** 1200 кг раствора, содержащего 100 кг  $NaCl$ , 100 кг  $KCl$  и 1000 кг  $H_2O$ , упаривается при  $100^\circ C$  до начала кристаллизации соли. Полученный насыщенный раствор охлаждается до  $10^\circ C$ . 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 МЕ раствора F.

**Задание 6.** Простой суперфосфат, полученный разложением апатита в камере серной кислоты при  $100^{\circ}\text{C}$ , имеет влажность 12% и степень разложения апатита 88%. Количество израсходованной серной кислоты – 72 кг безводной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $40^{\circ}\text{C}$ .

**Задание 7.** В каком соотношении следует смешать аммофос, содержащий 11,9% N и 60,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , нитрат аммония, содержащий 34,8% N, и нитрат калия, содержащий 13,6% N и 45,7%  $\text{K}_2\text{O}$ , чтобы получить смешанное удобрение с соотношением  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 0,5 : 2,5 : 1$ ?

**Задание 8.** Раствор  $\text{NaCl}$  подвергается аммонизации, а затем карбонизации углекислым газом до получения раствора насыщенного  $\text{NaHCO}_3$ . Конечная температура карбонизации  $32^{\circ}\text{C}$ . Определить: количество  $\text{NaHCO}_3$ , которое может быть получено из 100 кг  $\text{NaCl}$  в этом процессе; степень использования натрия и аммиака; концентрацию исходного раствора  $\text{NaCl}$ .

**Задание 9.** 100 кг фосфорной кислоты, концентрации 22%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , взаимодействуют при  $50^{\circ}\text{C}$  со 120 кг известкового молока, имеющего концентрацию 12%  $\text{CaO}$ . Определить количество твердого дикальцийфосфата, которое может быть получено в этом процессе, если принять, что реакция между фосфорной кислотой и известковым молоком протекает полностью.

## Практическое занятие 10. Адсорбция на поверхности непористых адсорбентов

**Цель:** Научиться рассчитывать удельную поверхность твердого адсорбента, применяя уравнение мономолекулярной адсорбции Лангмюра и теорию полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера.

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

### Теоретическая часть

Теория мономолекулярной адсорбции Лангмюра рассматривает случай адсорбции, при котором на поверхности гладкого непористого адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбента, то есть 1 активный центр адсорбции способен адсорбировать 1 молекулу адсорбтива.

Уравнение мономолекулярной адсорбции Лангмюра имеет вид:

а) в случае адсорбции из газовой фазы:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}; \quad (1.1)$$

б) в случае адсорбции из раствора:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}; \quad (1.2)$$

где:  $a$  – равновесная адсорбция адсорбтива, моль/кг;

$a_{\infty}$  – максимально возможная адсорбция адсорбтива при полностью занятых центрах адсорбции, моль/кг;

$K$  – константа адсорбции;

$p$  – давление газообразного адсорбтива, Па;

$c$  – концентрация адсорбтива в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Константы уравнения Лангмюра :  $a_{\infty}$  ,  $K$  – являются постоянными для каждой данной адсорбционной системы; зависят от природы адсорбента и адсорбтива, а также от температуры адсорбции. Определяются графическим путем преобразованием уравнения Лангмюра в линейную форму:

– в случае адсорбции из газовой фазы: 
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K \cdot p}; \quad (1.3)$$

– в случае адсорбции из раствора: 
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K \cdot c}. \quad (1.4).$$

Линейная форма уравнения Лангмюра показывает прямолинейную зависимость между адсорбцией и давлением (концентрацией) адсорбтива в

координатах:  $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{p}\right)$  , на основании которой находятся константы уравнения Лангмюра: а) константа  $K$  определяется по тангенсу угла наклона

прямой к оси абсцисс: 
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{x}{y} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot K};$$

б) константа  $a_{\infty}$  определяется по длине отрезка, отсекаемого прямой от

оси ординат, который равен  $\frac{1}{a_{\infty}}$  :

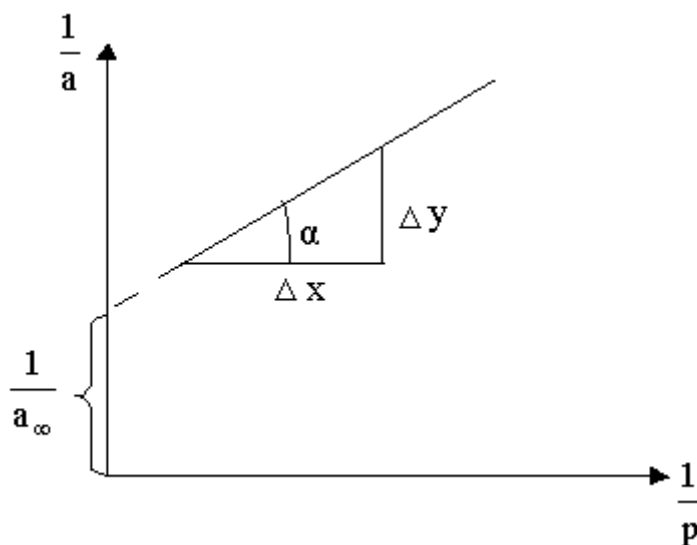




Рисунок 1.1 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лангмюра

Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) описывает процесс полимолекулярной адсорбции, при котором адсорбированную фазу можно рассматривать как совокупность адсорбционных многослойных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами 1-го слоя, непосредственно связанного с поверхностью адсорбента.

Уравнение полимолекулярной адсорбции паров жидкости на твердом адсорбенте БЭТ имеет вид:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{C \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + \frac{P}{P_s} \cdot (C - 1)\right]}, \quad (1.5)$$

где:  $a$  – равновесная адсорбция адсорбтива, моль/м<sup>2</sup>;

$a_{\infty}$  – предельная адсорбция при полностью занятых центрах адсорбции, моль/м<sup>2</sup>;

$C$  – константа полимолекулярной адсорбции;

$P$  – давление пара адсорбтива, Па;

$P_s$  – давление насыщенного пара адсорбтива, Па.

Константы уравнения БЭТ:  $a_{\infty}$ ,  $C$  – являются постоянными для каждой адсорбционной системы. Определяются графическим путем, преобразованием уравнения изотермы БЭТ в линейную форму:

$$y = \frac{1 + x \cdot (C - 1)}{a_{\infty} \cdot C} = \frac{1}{a_{\infty} \cdot C} + \frac{C - 1}{a_{\infty} \cdot C} \cdot x \quad (1.6)$$

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = y \quad ; \quad \frac{P}{P_s} = X$$

С учетом обозначений:  
вид:

выражение (1.6) примет

$$1 + x \cdot (C - 1) = a_{\infty} \cdot C \cdot y \quad (1.7)$$

Линейная форма уравнения БЭТ показывает прямолинейную зависимость между величиной обратной адсорбции  $1/a$ , входящей в ординату  $y$ , и давлением

паров адсорбтива  $\frac{P}{P_s} = X$  (рисунок 1.2).

Константы уравнения БЭТ находятся из графической зависимости уравнения адсорбции БЭТ (рисунок 1.2): а) отрезок, отсекаемый прямой от оси

ординат, представляет собой величину  $\frac{1}{a_{\infty} \cdot C}$ ; (1.8)

б) тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{C - 1}{a_{\infty} \cdot C} \quad (1.9).$$

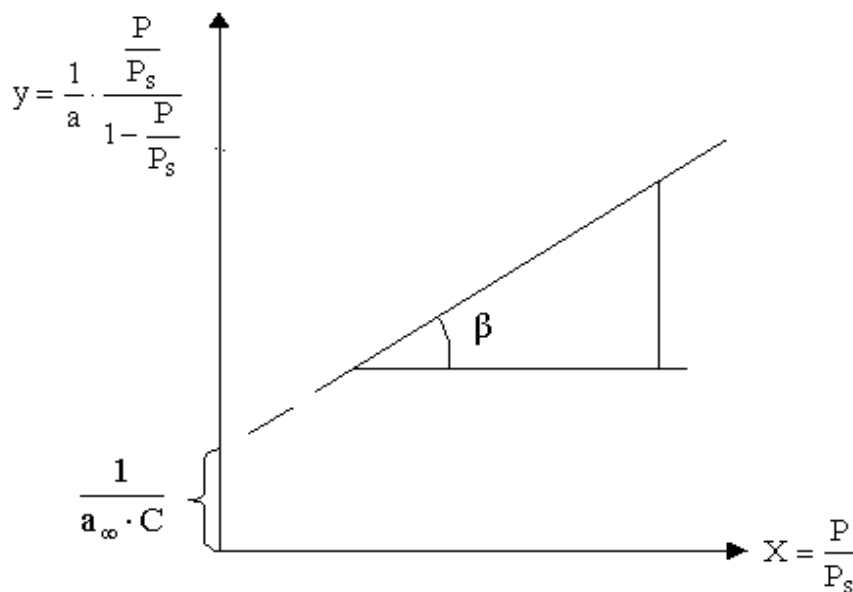


Рисунок 1.2 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Совместным решением системы двух уравнений (1.8) и (1.9) определяются величины констант уравнения БЭТ:  $C$  и  $a_{\infty}$ .

Константа уравнений Лангмюра и БЭТ  $a_{\infty}$  позволяет рассчитывать удельную поверхность твердого адсорбента по формуле:

$$S_{уд.} = a_{\infty} \cdot S_0 \cdot N_A, \quad (1.10)$$

где:  $S_{уд.}$  – удельная поверхность твердого адсорбента, м<sup>2</sup>/кг;

$S_0$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбтива в монослое, м<sup>2</sup>;

$a_{\infty}$  – предельная адсорбция адсорбтива при полностью занятых центрах адсорбции, моль/кг.

### Примеры решения задач

**Пример 1.** При адсорбции азота на активированном угле получены данные (таблица 1.2.)

Таблица 1.2 - Данные для расчета адсорбции по уравнению Лангмюра

Вещество В	Давление адсорбтива $P \cdot 10^{-2}$ , Па	Адсорбция $a \cdot 10^3$ , моль/кг	$P_x \cdot 10^{-2}$ , Па	Площадь одной молекулы $S_0 \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>	Температура Т, К	$\frac{1}{a} \cdot 10^{-3}$	$\frac{1}{p} \cdot 10^4$
азот	18.7	5.0	500.0	16.0	220.0	0.200	5.347
	61.0	14.0				0.0714	1.639
	180.0	23.0				0.0434	0.556
	330.0	32.0				0.0313	0.303
	700.0	41.0				0.0244	0.142

На основании данных таблицы 1.2:

- построить изотерму мономолекулярной адсорбции в линейных координатах;
- определить графическим методом константы уравнения Лангмюра;
- рассчитать удельную поверхность адсорбента;
- рассчитать величину адсорбции вещества В при равновесном давлении  $P_x$ .

**Решение:** Изотерму мономолекулярной адсорбции строим на основе линейной формы уравнения Лангмюра, которая получается преобразованием уравнения изотермы Лангмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (1.1)$$

Откуда:	$\frac{1}{a} = \frac{1 + Kp}{a_{\infty} \cdot K \cdot p} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{p} \quad (1.3)$
---------	---

По данным таблицы 3.2 рассчитаем величины  $\frac{1}{a}$  и  $\frac{1}{p}$  и занесем их в таблицу 1.2. Изотерму адсорбции строим в координатах: (рисунок.1.1):

$$\frac{1}{a} \cdot 10^{-3} = f\left(\frac{1}{P} \cdot 10^4\right)$$

$$\frac{1}{P} \cdot 10^4$$

Рисунок 1.1 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лангмюра

Константу уравнения Лангмюра  $a_{\infty}$  определяем по отрезку, отсекаемому

полученной прямой от оси ординат:  $\frac{1}{a_{\infty}} \cdot 10^{-3} = 0.02$ ,

откуда:  $a_{\infty} = \frac{10^{-3}}{0.02} = 0.05$  моль/кг.

Вторую константу уравнения Лангмюра  $K$  находим по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс (рисунок 1.1):

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{a_{\infty} \cdot K} = \frac{(0.186 - 0.03) \cdot 10^3}{(5.0 - 0.055) \cdot 10^{-4}} = 315.5 \cdot 10^3,$$

откуда:  $K = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha \cdot a_{\infty}} = \frac{1}{315.5 \cdot 10^3 \cdot 0.05} = 5.762 \cdot 10^{-5}$

Удельную поверхность адсорбента рассчитываем по формуле:

$$S_{\text{уд}} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_o = 0.05 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 16.0 \cdot 10^{-20} = 4816 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Адсорбция вещества В при заданном в таблице 3.2 равновесном давлении  $P_x = 50\,000$  Па рассчитывается по уравнению Лангмюра:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} = 0.05 \cdot \frac{5.762 \cdot 10^{-5} \cdot 50000}{1 + 5.762 \cdot 10^{-5} \cdot 50000} = 0.0371 \text{ моль/кг}.$$

**Пример 2.** При адсорбции паров бензола на активированном угле получены данные:

Таблица 1.3 – Данные для расчета адсорбции по уравнению БЭТ

Вещество В	$\frac{P}{P_s}$	Адсорбция $a \cdot 10^2$ , м <sup>3</sup> /кг	$y = \frac{\frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)}$	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	Площадь одной молекулы $S_o \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>	Температ Т, К
Бензол	0.05	0.86	6.12	1.25	49.0	273
	0.10	1.20	9.26			
	0.15	1.40	12.61			
	0.20	1.60	15.63			
	0.25	1.80	18.52			
	0.30	1.90	22.55			

На основании данных таблицы 1.3.:

- построить изотерму адсорбции БЭТ в линейных координатах;
- определить графическим методом константы уравнения БЭТ;
- рассчитать удельную поверхность адсорбента.

**Решение:** Изотерму адсорбции БЭТ строим на основе линейной формы уравнения БЭТ, которая получается преобразованием уравнения полимолекулярной адсорбции:

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{C \cdot \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left[1 + \frac{P}{P_s} \cdot (C - 1)\right]} \quad (1.5)$$

Для чего:

- перемножим левую и правую часть уравнения БЭТ на величину:

$$\left[1 + \frac{P}{P_s}(C-1)\right], \text{ получим: } a \cdot \left[1 + \frac{P}{P_s} \cdot (C-1)\right] = a_\infty \cdot \frac{C \cdot \frac{P}{P_s}}{1 - \frac{P}{P_s}}; \quad (1.19)$$

б) разделим левую и правую часть выражения (1.19) на величину а:

$$1 + \frac{P}{P_s \cdot (C-1)} = a_\infty \cdot \frac{C \cdot \frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)}; \quad (1.20)$$

$$\frac{P}{P_s} = X; \quad \frac{\frac{P}{P_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = Y;$$

в) с учетом обозначений:

$$1 + X \cdot (C-1) = a_\infty \cdot C \cdot Y; \quad (1.7)$$

последнее выражение примет вид:  
 д) решая уравнение (1.7) относительно Y, получим линейную форму уравнения БЭТ:

$$Y = \frac{1 + X \cdot (C-1)}{a_\infty \cdot C} = \frac{1}{a_\infty \cdot C} + \frac{C-1}{a_\infty \cdot C} \cdot X \quad (1.6)$$

Линейная форма уравнения БЭТ показывает прямолинейную зависимость между величиной обратной адсорбции 1/a и давлением паров адсорбтива p в

координатах:  $y = \frac{1}{a} \cdot \frac{\frac{P}{P_s}}{1 - \frac{P}{P_s}}$  и  $X = \frac{P}{P_s}$ , то есть:

$$x = \frac{P}{P_s}$$

Рисунок 1.2 – Изотерма адсорбции в линейных координатах БЭТ

Изотерма адсорбции строится в координатах:  $y = \frac{1}{a} \cdot \frac{\frac{P}{P_s}}{1 - \frac{P}{P_s}} = f\left(\frac{P}{P_s}\right)$  (рисунок 1.2), поэтому по условию задачи (таблица 1.3) рассчитаем величину

$$y = \frac{1}{a} \cdot \frac{\frac{P}{P_s}}{1 - \frac{P}{P_s}}$$

при заданных значениях  $P$  и занесем их в таблицу 3.3.

По данным таблицы 3.3 построим изотерму адсорбции БЭТ (рисунок 1.2).

Константы уравнения БЭТ  $C$  и  $a_\infty$  находятся графическим путем по изотерме адсорбции БЭТ (рисунок 1.2).

Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси координат, представляет

собой величину  $\frac{1}{a_\infty \cdot C} = 2.90,$

$$a_\infty \cdot C = \frac{1}{2.90} = 0.345$$

откуда:

Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{C-1}{a_\infty \cdot C} = \frac{21.0-6.10}{0.28-0.05} = 64.782$$

Решаем систему двух уравнений относительно двух неизвестных  $a_\infty$  и  $C$

$$a_\infty \cdot C = 0.345 \tag{1.21}$$

$$\frac{C-1}{a_{\infty} \cdot C} = 64.782 \quad (1.22)$$

Из уравнения (1.22):  $C-1 = 64.783 \cdot a_{\infty} \cdot C$

Из уравнения (1.21):  $a_{\infty} \cdot C = 0.345$

Следовательно:  $C-1 = 64.783 \cdot 0.345 = 22.350$ .

Откуда:  $C = 22.350 + 1 = 23.350$ .

$$a_{\infty} = \frac{0.345}{23.350} = 0.0148 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

С учетом того, что в условиях задачи адсорбция представлена в м<sup>3</sup>/кг, удельная поверхность адсорбента рассчитывается по формуле:

$$i \cdot 69.856 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$$

### Вопросы и задания.

**Задача 1:** На основании данных таблиц 1.8 и 1.9:

- построить изотерму мономолекулярной адсорбции в линейных координатах;
- определить графическим методом константы уравнения Лангмюра;
- рассчитать удельную поверхность адсорбента;
- рассчитать величину адсорбции вещества В при равновесном давлении  $P_x$  или равновесной концентрации  $C_x$ .

Таблица 1.8 - Данные для расчета адсорбции из паровой фазы по Лангмюру

Вариант	Вещество В	Давление адсорбтива $P \cdot 10^{-2}$ , Па	Адсорбция $a \cdot 10^3$ , моль/кг	Равновесное давление $P_x \cdot 10^{-2}$ , Па	Площадь 1 молекулы в монослое $S_0 \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
1	хлор газообразный (активированный уголь)	87.60 160.0 250.0 345.0 440.0	5.0 8.77 13.15 17.24 20.83	300	21.5



		679.0	29.41		
2	пары воды (цеолит)	5.0 10.0 15.0 20.0 25.0	4.8 9.1 13.1 16.6 20.0	12	12.0
3	бензол (уголь из коксовой скорлупы)	10.0 44.80 1000 144.0 250.0 452.0	3.23 6.67 9.62 11.72 14.50 17.70	80	49.0
4	оксид углерода (коксовый уголь)	13.4 25.0 42.5 57.1 71.8 89.0	3.80 5.80 10.16 11.70 13.30 14.60	35	11.0
5	хлороформ (активированный уголь)	10 20 40 60 80 90 98	1028 1388 1984 3048 6210 12500 62820	50	2.7
6	бензол (активированный уголь)	0.0103 0.0174 0.0250 0.0400 0.0650 0.0800 0.0900	15.7 25.5 35.1 50.0 63.0 68.0 78.0	0.03	7.8
7	диоксид углерода (коксовый уголь)	50 100 150 250 450 500 600	71.4 114.9 166.0 204.1 269.2 278.0 280.0	70	15.4
8	оксид углерода (цеолит)	30 50 100 150 250 300	57.2 81.1 112.2 138.2 173.6 175.0	200	11.0
9	пары воды (силикагель)	3.04 4.68 7.72 11.60 14.03	4440 6280 8850 11670 13220	10	12.0

		17.77	14890		
10	этанол	100 150 200 300 400	2.70 2.53 2.63 2.77 2.89	225	14.5
11	метанол (активированный уголь)	16 22 32 64 79	2.5 3.5 4.8 6.3 13.0	50	13.0
12	бензол (коксовый уголь)	9.0 11.0 18.0 36.0 100.0	6.60 9.09 13.60 23.80 50.00	25.0	49.0
13	бензол (уголь из коксовой скорлупы)	4.3 5.1 13.0 33.0 61.0	1.13 1.33 2.25 2.82 3.33	7.0	49.0
14	пары воды (цеолит)	5.3 10.0 11.3 13.0 25.0	1.50 2.17 2.30 2.50 2.80	14,0	12.0
15	хлороформ (цеолит)	37 51 130 260 370	1.13 1.60 2.63 2.82 3.30	98	2.7

Таблица 1.9 – Данные для расчета адсорбции из раствора

Вариант	Вещество В	Концентрация адсорбтива $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	Адсорбция $a \cdot 10^4$ моль/кг	$C_x \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	Площадь 1 молекулы в монослое $S_o \cdot 10^{20}$ , м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6
16	гексан (коксовый уголь)	4.0 5.2 10.0	5.8 6.8 13.6	12.5	9.6

		14.7 25.0	18.2 25.0		
17	уксусная кислота (активированный уголь)	260 440 540 870 1110	2.7 3.9 4.5 5.7 7.3	500	5.2
18	стеариновая кислота (активированный уголь)	125 200 400 700 1000	6.84 8.64 10.00 11.70 13.00	600	25.2
19	димедрол (активированный уголь)	25 67 170 310 400	3.00 5.00 6.62 6.84 7.15	200	24.6
20	этанол (коксовый уголь)	940 1880 3000 5600 11000	8.8 17.4 25.0 37.8 56.4	4500	14.5
21	метиловый голубой (активированный уголь)	2400 2800 3800 4200 5500 10000	5.00 5.60 7.14 7.75 9.00 12.50	3550	27.47
22	амиловый спирт (коксовый уголь)	7.8 11.1 15.6 33.3 62.5 142.8	1.85 2.50 3.00 4.75 6.66 7.69	90	15.8
23	кислота уксусная (цеолит)	100.0 50.0 33.0 25.0 20.0	250 74 45 31 24	40	5.2
24	кислота малеиновая (активированный уголь)	100.0 50.0 33.0 25.0 20.0	500 72 45 28 21	40	21.0
25	кислота бензойная (активированный уголь)	18.18 5.88 3.33 2.32 1.82	500 250 170 125 100	2.0	7.8
		41.7 12.5	610 400		

26	кислота фумаровая (активированный уголь)	7.14 5.0 2.85	290 230 147	10.0	14.0
27	вода в гексане (цеолит)	5.0 10.0 15.0 20.0 25.0	48.0 91.0 131.0 166.0 200.0	12.5	12.0
28	кислота малоновая (коксовый уголь)	25.0 7.1 4.1 3.0 2.3	100 50 33 25 20	5.0	6.5
29	спирт гексиловый (активированный уголь)	0.23 0.38 0.75 1.30 1.88 2.15	0.45 0.69 0.79 0.86 0.89 0.95	1.50	15.6
30	метиленовый голубой (активированный уголь)	1.5 2.0 3.8 5.0 6.0 10.0	2.9 3.5 4.0 4.3 4.5 4.9	8.0	27.4

**Задача 2.** На основании данных таблицы 1.10 для вещества В:

- построить изотерму адсорбции БЭТ в линейных координатах;
- определить графическим методом константы уравнения БЭТ;
- рассчитать удельную поверхность адсорбента.

*Таблица 1.10 – Данные для расчета адсорбции по уравнению БЭТ*

Вариант	Вещество В	$\frac{P}{P_s}$	Адсорбция			Площадь 1 молекулы в монослое $S_0 \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$	Температура Т, К
			$a \cdot 10^3,$ моль/кг	$a \cdot 10^3,$ м <sup>3</sup> /кг	Плотность $\rho, \text{ кг/м}^3$		
1	2	3	4	5	6	7	8
		0.05	-	0.70			
		0.10		1.10			
		0.15		1.17			

1	азот	0.20 0.25 0.30		1.32 1.45 1.55	1.25	16.2	77
2	пары бензола	0.10 0.20 0.40 0.60 0.80 0.90 0.98	-	1.028 0.388 0.984 3.048 6.210 12.50 62.82	1.25	49	123
3	пары гексана	0.010 0.0448 0.144 0.25 0.425	-	32.3 66.7 96.2 117.2 145.0 177.0	1.19	37	273
4	пары толуола	0.150 0.250 0.350 0.450 0.550 0.650	-	8.32 11.50 14.50 18.20 22.90 30.20	1.27	50.2	100
5	пары воды	0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30	-	8.6 12.0 14.0 16.0 18.0 19.0	1.00	12.0	320
6	хлороформ	0.10 0.20 0.40 0.60 0.80 0.90 0.98	-	3.7 5.3 8.4 13.9 27.02 54.5 272.2	0.95	2.7	273
7	криптон	0.03 0.07 0.14 0.22 0.30 0.40	-	0.012 0.015 0.018 0.022 0.024 0.028	142	19.5	77
8	азот	0.020 0.040 0.080 0.140 0.185 0.220	1.86 2.31 2.72 3.07 3.78 4.07	-	-	16.2	77
9	азот	0.029 0.05 0.11 0.14	-	1.86 2.50 3.20 3.66	1.25	16.2	77

		0.20 0.35		4.00 4.50			
10	азот	0.04 0.09 0.18 0.22 0.28 0.32	1.54 1.97 3.32 3.74 4.11 4.55	-	-	16.2	77
11	бензол	0.06 0.12 0.18 0.24 0.35 0.40	460 610 700 780 980 1080	-	-	49.0	293
12	бензол	0.08 0.16 0.25 0.35 0.45 0.52	480 710 860 1077 1320 1548	-	-	49.0	273
13	гексан	0.09 0.18 0.27 0.37 0.47 0.54	-	1.03 1.37 0.72 2.00 2.54 2.92	1.19	37.0	273
14	гексан	0.08 0.16 0.25 0.35 0.45 0.52	0.103 0.137 0.172 0.200 0.254 0.292	-	-	37.,0	278
15	бензол	0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.35	-	1.20 1.30 1.47 1.55 1.67 1.90	1.25	49.0	293
16	бензол	0.045 0.085 0.165 0.240 0.310 0.380	34.8 48.3 62.4 72.4 80.5 91.0	-	-	49.0	293
17	толуол	0.056 0.10 0.17 0.22 0.27 0.35	305 480 710 850 980 1146	-	-	50.2	293
		0.10	-	1.20			

18	хлороформ	0.15 0.20 0.25 0.30 0.35		1.040 1.66 1.80 2.00 2.20	0.95	2.7	273
19	гексан	0.05 0.12 0.19 0.26 0.34 0.44	-	320 610 805 1010 1170 1446	1.19	37.0	278
20	бензол	0.15 0.20 0.25 0.30 0.35 0.40	215 260 311 370 420 460	-	-	49,0	293
21	толуол	0.06 0.12 0.20 0.30 0.40 0.50	410 570 700 850 1000 1220	-	-	50.2	293
22	азот	0.05 0.10 0.016 0.21 0.26 0.36	-	1.09 1.34 1.42 1.57 1.68 2.00	1.25	16.20	273
23	изопропанол	0.07 0.13 0.15 0.20 0.24 0.31	860 1260 1374 1600 1800 2000	-	-	15.0	303
24	бензол	0.08 0.13 0.18 0.23 0.28 0.33	350 500 600 750 850 950	-	-	49.0	293
25	азот	0.04 0.09 0.16 0.20 0.30 0.34	-	1.89 2.72 3.04 3.25 3.89 4.05	1.25	16.2	77
26	бензол	0.05 0.10 0.15	178 290 430	-	-	49.0	273

		0.19 0.25 0.30	440 546 621				
27	хлороформ	0.05 0.075 0.10 0.125 0.15 0.175	-	0.60 0.70 0.83 0.90 1.00 1.10	0.95	2.7	288
28	гексан	0.10 0.24 0.38 0.52 0.68 0.88	-	32.0 61.0 80.5 101.0 117.0 144.6	1.19	37.0	293
29	хлор	0.03 0.07 0.14 0.22 0.30 0.40	-	0.024 0.030 0.036 0.044 0.024 0.028	1.35	19.5	293
30	пары воды	0.10 0.20 0.32 0.42 0.52 0.72	-	2.18 2.68 2.82 3.14 3.36 4.00	1.00	12.0	313

**Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины**

**1. Перечень основной литературы**

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция  
Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено



2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

## **2. Перечень дополнительной литературы**

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1

2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

## **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»**

1. <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»
2. <http://catalog.ncstu.ru/>— электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.
3. <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система
4. <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.
5. <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».

## Практическое занятие 11. Адсорбция на поверхности пористых адсорбентов

**Цель:** Используя эмпирическое уравнение Фрейндлиха научиться рассчитывать адсорбцию на твердом пористом адсорбенте.

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

### Теоретическая часть

Поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы. Г. Фрейндлих показал, что при постоянной температуре число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента, пропорционально равновесному давлению (для газа) или

равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенным в некоторую степень, которая всегда меньше единицы

Адсорбция на твердом пористом адсорбенте описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха, которое имеет вид:

$$\text{а) в случае адсорбции из газовой фазы: } a = K \cdot p^{\frac{1}{n}}, \quad (1.11)$$

$$\text{б) в случае адсорбции из раствора: } a = K \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (1.12)$$

где:  $K$  и  $n$  – константы адсорбции на пористом адсорбенте.

Константы уравнения Фрейндлиха:  $K$ ,  $n$  – являются характерными для каждой адсорбционной системы; причем  $K$  – колеблется в широких пределах;

$\frac{1}{n}$  – мало зависит от природы системы, изменяется в пределах  $0,1 \div 0,9$ ; в

интервале средних концентраций для большинства адсорбционных систем  $\frac{1}{n}$

$\cong \frac{1}{3}$ . Определяются графическим путем преобразования уравнения Фрейндлиха в линейную форму:

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg P \quad (1.13)$$

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg C \quad (1.14)$$

Константы уравнения Фрейндлиха  $K$  и  $n$  находятся из графика зависимостей:  $\lg a = f(\lg C)$  либо  $\lg a = f(\lg P)$  (рисунок 1.3).

Константа  $K$  определяется по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, который равен  $\lg K$ . Константа  $n$  определяется по тангенсу угла

наклона прямой к оси абсцисс:  $tg \gamma = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{1}{n}$ .

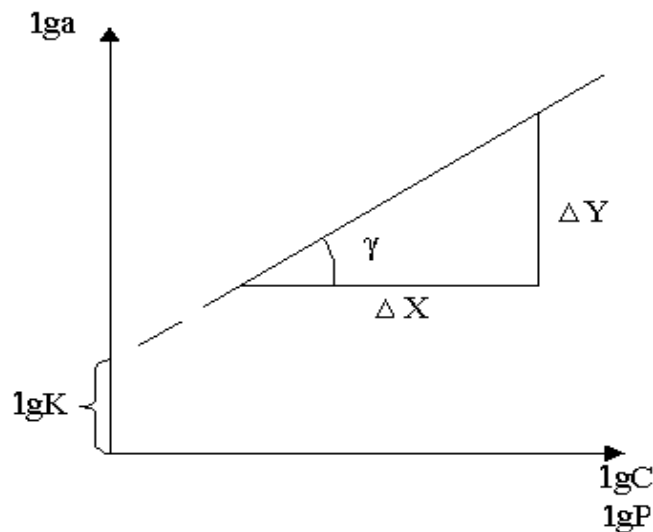


Рисунок 1.3 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

### Примеры решения задач

**Пример 1.** При адсорбции уксусной кислоты из раствора на активированном угле получили следующие данные (таблица 1.1):

На основании данных таблицы:

- определить константы уравнения Фрейндлиха графическим способом;
- рассчитать адсорбцию вещества В на активированном угле при равновесной концентрации  $C_x$ .

Таблица 1.1 – Данные для расчета адсорбции по уравнению Фрейндлиха

Вещество В	Концентр. адсорбтива $C \cdot 10^3$ , моль/м <sup>3</sup>	Адсорбция $a \cdot 10^3$ , моль/кг	Равновесн. ко нцентр. $C_x \cdot 10^3$ , моль/м <sup>3</sup>	lg a	lg c	Температ. Т, К

	5.0	138		-0.860	-2.301	
	7.5	149		-0.826	-2.124	
Уксусная кислота	10.0	163	20.3	-0.787	-2.000	278
	15.0	177		-0.752	-1.823	
	22.5	188		-0.725	-1.647	
	40.0	214		-0.669	-1.400	

**Решение:** Константы уравнения Фрейндлиха  $K$  и  $1/n$  находим на основе линейной формы уравнения Фрейндлиха:

$$\lg a = \lg k + 1/n \lg C \quad (1.14).$$

По данным таблицы 1.1 рассчитаем величины  $\lg a$  и  $\lg c$  и занесем в таблицу 3.1. Изотерму адсорбции построим в координатах:

$\lg a = f(\lg c)$  (рисунок. 3.8).

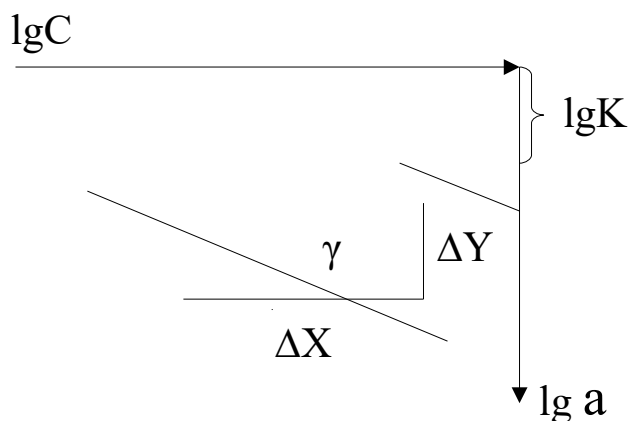


Рисунок 1.8 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Константу уравнения Фрейндлиха  $K$  определяем по отрезку, отсекаемому прямой от оси ординат:  $\lg K = -0.610$ . Откуда:  $K = 0.245$ .

Константу уравнения Фрейндлиха  $1/n$  определяем по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} = \frac{AB}{BC} = \frac{-0.670 - (-0.860)}{-1.40 - (-2.330)} = 0.204 \quad . \text{ Откуда: } n = \frac{1}{0.204} = 4.902$$

Адсорбцию вещества  $B$  при заданной в таблице 3.1 равновесной концентрации  $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 20.3 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup> рассчитываем по уравнению Фрейндлиха:

$$a = K \cdot C^{1/n} = 0.245 \cdot (20.3 \cdot 10^{-3})^{0.204} = 0.111 \text{ моль/кг.}$$

### Вопросы и задания

**Задача 1.** На основании данных таблиц 1.6 и 1.7 определите константы уравнения Фрейндлиха графическим путем и рассчитайте с их помощью адсорбцию вещества В на активированном угле при равновесном давлении  $P_x$  или равновесной концентрации  $C_x$ .

Таблица 1.6 - Данные для расчета адсорбции газообразного адсорбтива по Фрейндлиху

Вариант	Вещество В	Давление адсорбтива $P \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	Адсорбция $a \cdot 10^3, \text{моль/кг}$	Равновесное давление $P_x \cdot 10^{-3}, \text{Па}$	Темпер., К
1	2	3	4	5	6
1	оксид углерода	1.34	38.0	8.0	273
		2.50	58.0		
		4.25	101.6		
		5.71	117.0		
		7.81	133.0		
		8.90	146.0		
2	диоксид углерода	1.00	32.3	20.0	298
		4.48	66.7		
		10.0	96.2		
		14.4	117.2		
		25.0	145.0		
		45.2	177.0		
3	диоксид углерода	0.134	35.0	0.30	231
		0.250	55.0		
		0.400	98.4		
		0.550	114.0		
		0.712	129.0		
		0.880	142.0		
4	газообразный азот	2.00	323	75.0	283
		8.96	667		
		20.0	962		
		28.8	1172		
		50.0	1450		
		90.4	1770		
5	диоксид углерода	0.99	50.0	4.5	283
		4.97	70.0		
		9.98	91.0		
		20.00	102.0		
		29.70	107.0		
		1.34	316		
		2.50	580		

6	оксид углерода	4.25 5.71 7.18	1016 1170 1266	5.5	289
7	диоксид углерода	1.0 5.0 10.0 15.0 25.0 45.0	40 87 120 148 186 251	30.0	273
8	метан	0.125 0.250 0.500 0.7500 1.250 2.250	35.5 64.6 112.0 135.0 178.0 204.0	1.75	298
9	пары воды	10 15 20 30 40 50	89 112 130 158 196 210	32	280
10	азот газообразный	0.67 1.23 2.00 3.16 7.60 25.10	112.2 144.3 177.8 208.9 295.1 501.0	5.00	283
11	пары бензола	12 26 38 51 64 77	30.8 62.2 85.2 158.8 223.8 281.8	47.0	298
12	пары хлороформа	64.0 79.4 90.0 102.0 125.9 177.8	9.40 10.20 14.40 19.00 22.38 35.48	85.0	283
13	пары метанола	3.5 4.0 7.0 10.0 16.0 22.0	467.0 524.8 982.0 1172.0 1450.0 2000.0	9.0	298
14	пары уксусной	39 50 100 150	60.0 74.0 102.4 125.8	57	283

	кислоты	250 350	158.5 204.0		
15	пары бензола	2.5 3.5 4.8 6.5 13.0 19.0	160.0 218.7 263.0 331.0 501.0 630.0	7.0	273

Таблица 1.7 - Данные для расчета адсорбции из раствора по Фрейндлиху

Вариант	Вещество В	Концент. адсорбтива $C \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	Адсорбция $a \cdot 10^3$ , моль/кг	Концентрация $C_x \cdot 10^3$ , моль/дм <sup>3</sup>	Темпер., К
1	2	3	4	5	6
16	бензойная кислота (в бензоле)	6.0 25.0 53.0 118.0 150.0	44 78 104 144 180	15.0	298
17	хлороформ (в CCl <sub>4</sub> )	10.0 44.8 100.0 144.0 250.0 452.0	32.3 66.7 96.2 117.2 145.0 177.0	80	278
18	пропионовая кислота	10 15 20 30 45 158	276 298 316 335 355 427	25	288
19	уксусная кислота	3.34 11.3 34.7 98.9 123.0 185.0	3.5 7.0 15.8 28.2 32.0 45.0	25	273
20	олеат натрия	2.70 4.00 4.58 5.91 6.53	2.62 3.87 4.46 6.27 7.26	3.5	273
		1.5	2.8		



21	валериановая кислота	3.0 6.0 9.0 12.0 16.0	5.0 9.0 15.0 15.8 35.0	8.5	298
22	бензойная кислота	6 25 53 118 160	4.4 7.8 10.4 14.4 15.1	17	288
23	изоамиловый спирт	210 620 1500 2050 2900	2.35 14.6 88.6 177.6 270.0	450	298
24	бутиловый спирт	2.5 5.0 7.5 10.0 22.0 44.0	4.0 7.4 11.0 12.0 25.0 40.0	18	293
25	гексиловый спирт	10 25 50 80 112 180	3.8 8.0 13.0 18.0 25.0 32.0	60	298
26	ацетальдегид	3.5 4.0 7.0 10.0 16.0 22.0	60.0 74.0 102.4 125.8 158.5 204.0	7.5	288
27	спирт изоамиловый	210 620 1500 2050 2900	2.35 14.6 88.6 177.6 270.0	750	293
28	бензальдегид	10 25 50 80 112 180	3.8 8.0 13.0 18.0 25.0 32.0	60	295
29	спирт	9 19 25	1.5 3.7 5.0	40	288

	изопропиловый	50	10.3		
		80	16.0		
		100	25.0		
30	толуол	2.5	160.0	5.5	290
		3.5	218.7		
		4.8	263.0		
		6.5	331.0		
		13.0	501.0		
		19.0	630.0		

**Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины**

**1. Перечень основной литературы**

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено

2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

**2. Перечень дополнительной литературы**

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1

2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический

университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»**

1. <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»
2. <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.
3. <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система
4. <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.
5. <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».

### **Практическое занятие 12. Капиллярная конденсация**

**Цель:** Научиться рассчитывать суммарный объем микропор адсорбента по методу Дубинина.

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

#### **Теоретическая часть.**

Адсорбция на пористом адсорбенте наряду с полислоистой адсорбцией включает процесс капиллярной конденсации, при котором газообразный адсорбтив конденсируется при давлениях  $P_r$  меньших, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью  $P_s$  за счет образования искривленной (вогнутой) поверхности раздела жидкость – пар на внутренних стенках пор адсорбента.

Капиллярная конденсация описывается уравнением Томсона, устанавливающим связь давления насыщенного пара с кривизной поверхности жидкости в порах адсорбента, которая имеет вид:

$$P_r = P_s \cdot e^{\pm \frac{k \cdot \sigma \cdot \bar{v}_i}{RT \cdot r}}, \quad (1.15)$$

где:  $P_r$  – давление насыщенного пара адсорбтива над искривленной поверхностью радиусом кривизны  $r$ , Па;

$P_s$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью, Па;

$r$  – радиус кривизны жидкости, м;

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, Па·с;

$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$  – парциальный мольный объем жидкого конденсата, м<sup>3</sup>/моль;

$k$  – коэффициент:  $k = 2$  – для вогнутого шаровидного мениска;

$k = 1$  – для вогнутого цилиндрического мениска;

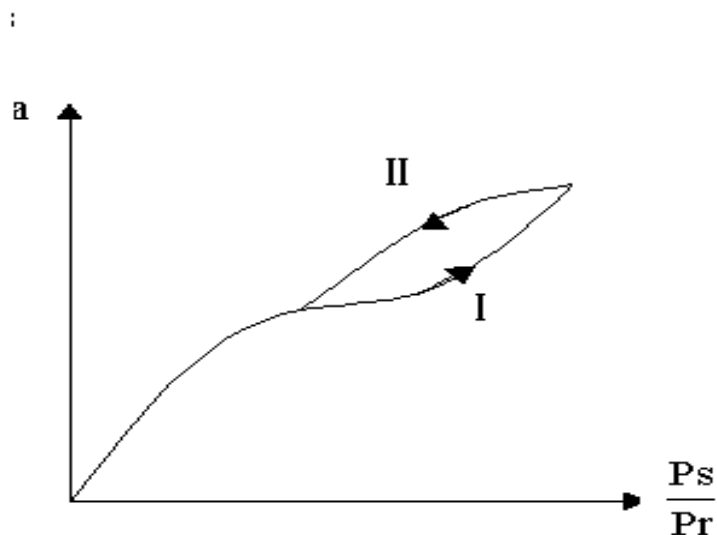
(+) – относится к выпуклой; (–) – относится к вогнутой поверхности;

При заданном давлении  $P$  в адсорбционной системе в пористом адсорбенте пар конденсируется до заполнения всех пор с радиусом:

$$r \leq \frac{2 \cdot \sigma \cdot \bar{v}_i}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_s}{P_r}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \frac{M}{\rho}}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_s}{P_r}} \quad (1.16)$$

Изотерма адсорбции при капиллярной конденсации строится в

координатах:  $a = f(\rho)$  либо  $a = f\left(\frac{P_s}{P_r}\right)$  и имеет вид кривой с петлей гистерезиса из-за несовпадения ветвей адсорбции и десорбции (рисунок 1.4):



*I – ветвь адсорбции (капиллярной конденсации);*

*II – ветвь десорбции (испарения)*

*Рисунок 1.4 – Изотерма капиллярной конденсации*

Изотерма капиллярной конденсации удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Дубинина, которое имеет вид:

$$a = \frac{V_o}{\bar{v}_i} \cdot e^{-K \cdot \left( R \cdot T \cdot \ln \frac{P_s}{P_r} \right)^2}, \quad (1.17)$$

где:  $K$  – эмпирическая константа;

$V_o$  – объем микропор пористого адсорбента,  $m^3$ ;

$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$  – парциальный мольный объем конденсата,  $m^3$ .

Основными характеристиками пористой структуры адсорбента являются:

1. суммарный объем микропор адсорбента  $V_o$ ;
2. интегральная кривая распределения пор по радиусам, которая показывает в каждой точке суммарный объем пор (на единицу массы адсорбента) с радиусом  $\leq r$ ;

3. дифференциальная кривая распределения пор по радиусам, характеризующая вероятность существования пор определенного радиуса в адсорбенте.

Суммарный объем микропор адсорбента  $V_o$  определяется графическим путем на основании линейной формы уравнения Дубинина:

$$\lg a = \lg \frac{V_o}{\bar{v}_i} - \frac{\kappa}{2.303} \cdot \left( R \cdot T \cdot \lg \frac{P_s}{P_r} \right)^2, \quad (1.18)$$

$$\lg a = f \left( \lg \frac{P_s}{P_r} \right)^2.$$

представляющего собой уравнение прямой в координатах

Объем микропор адсорбента  $V_o$  определяется из отрезка, отсекаемого прямой

на оси ординат, равного  $\lg \frac{V_o}{\bar{v}_i}$  (рисунок 1.5).

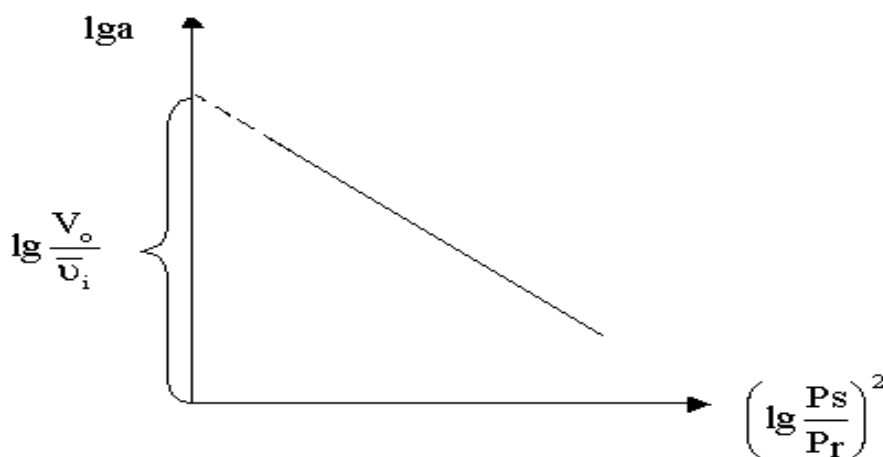


Рисунок 1.5 – Линейная форма уравнения Дубинина

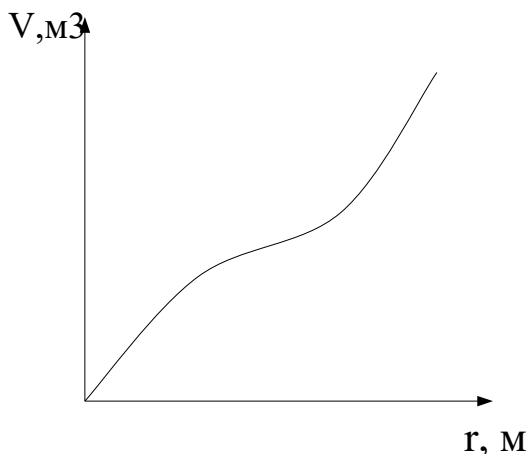
Интегральная кривая распределения объема пор адсорбента по радиусам строится в координатах:  $V = f(r)$  (рисунок 1.6).

Для построения интегральной кривой по ветви адсорбции изотермы капиллярной конденсации (рисунок 1.4) рассчитывают радиус пор, заполненных при давлении адсорбтива  $P$  по формуле (1.16) и откладывают на

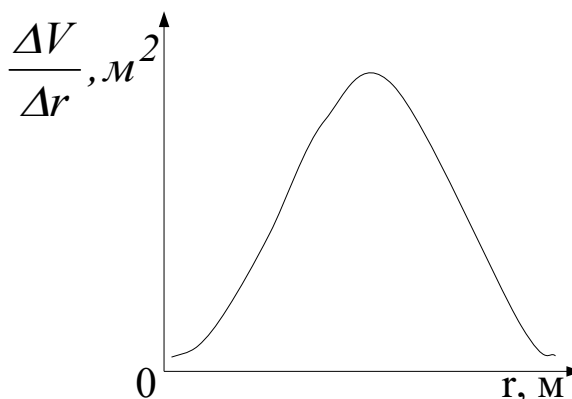
оси абсцисс. На оси ординат откладывается объем конденсата, рассчитанный по формуле:

$$V = a \cdot \bar{v}_i = a \cdot \frac{M}{\rho},$$

равный суммарному объему пор от самых малых пор до радиуса  $r$ .



*Рисуно 1.6 – Интегральная кривая распределения пор по радиусам*



*Рисунок 1.7 – Дифференциальная кривая распределения пор по радиусам*

Дифференциальная кривая распределения объема адсорбента по радиусам

строится на основании интегральной кривой в координатах:  $\frac{\Delta V}{\Delta r} = f(r)$ ,

причем на оси ординат откладывают значения  $\frac{\Delta V}{\Delta r}$ , относящиеся к середине того диапазона  $r$ , в котором графически найдено значение  $\Delta V$  по интегральной кривой (рисунок 1.7).

### Примеры решения задач

**Пример 1.** При капиллярной конденсации паров метанола на активированном угле получены данные (таблица 1.4):

*Таблица 1.4 - Данные для расчета характеристик пористости адсорбента*

Вещество В	$P_r/P_s$	Адсорбция $a_{адс.} \cdot 10^3, \text{моль/кг}$	Десорбция $a_{дес.} \cdot 10^3, \text{моль/кг}$	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г} \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$	Температура Т, К
гексан (коксовая мелочь)	0.10	4.8	4.8	21.80	0.662	290
	0.20	7.1	9.2			
	0.30	14.1	16.5			
	0.40	18.7	20.3			
	0.50	19.5	20.8			
	0.60	21.0	21.0			

На основании данных таблицы 1.4:

- построить изотерму капиллярной конденсации;
- построить интегральную кривую распределения пор по радиусам;
- построить дифференциальную кривую распределения пор по радиусам;
- рассчитать суммарный объем микропор адсорбента методом Дубинина.

**Решение:** Изотерма капиллярной конденсации строится с учетом ветвей адсорбции (конденсации) и десорбции (испарения) в координатах:  $a = f(P_r/P_s)$  по данным таблицы 1.4 (см. рисунок 1.4).

Для построения интегральной кривой распределения по ветви десорбции (рисунок 1.4) вычисляют радиус пор, заполненных при заданных значениях  $P_r/P_s$  по формуле (1.16):

$$r \leq \frac{2 \cdot \sigma \cdot \bar{v}_i}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_s}{P_r}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \frac{M}{\rho}}{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_s}{P_r}},$$

а также рассчитывают объем конденсата, равный суммарному объему пор от самых малых до радиуса  $r$  по формуле:

$$V = a_{дес.} \cdot \bar{v}_i = a_{дес.} \cdot \frac{M(B)}{\rho(B)} \quad (1.23)$$

Парциальный мольный объем гексана:



$$\bar{v}_i = \frac{M(C_6H_{14})}{\rho(C_6H_{14})} = \frac{86 \cdot 10^{-3}}{662.55} = 12.98 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Результаты расчета  $V$  и  $r$  занесем в таблицу 3.5 и по ним построим интегральную кривую распределения объема пор адсорбента по радиусам в координатах:  $V = f(r)$  (рисунок 1.6).

Таблица 1.5 – Данные для построения дифференциальной кривой распределения пор по радиусам

$\frac{P_s}{P_r}$	Радиус пор $r \cdot 10^{10}, \text{м}$	Объем пор $V \cdot 10^8, \text{м}^3/\text{кг}$	$\Delta V \cdot 10^8, \text{м}^3/\text{кг}$	$\frac{\Delta V}{\Delta r} \cdot 10^{-2}, \text{м}^2/\text{кг}$	$\lg a_{\text{дис.}}$	$\lg \frac{P_s}{P_r}$	$\left(\lg \frac{P_s}{P_r}\right)^2$
10.0	10.19	62.30	60.50	12.10	-2.318	1.00	1.00
5.0	14.58	119.42	96.30	19.26	-2.036	0.699	0.488
3.33	19.49	214.17	44.70	8.94	-1.780	0.522	0.272
2.50	25.62	263.49	5.50	1.10	-1.693	0.400	0.160
2.00	33.86	269.98	2.50	0.50	-1.680	0.301	0.091
1.67	45.77	272.58	1.30	0.26	-1.676	0.222	0.049

Для построения дифференциальной кривой распределения объема пор по радиусам необходимо на оси абсцисс интегральной кривой (рисунок 1.6) задать равные промежутки изменения радиуса пор  $\Delta r$  (в данной задаче  $\Delta r = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ), и снять соответствующие этим промежуткам  $\Delta r$  изменения объема пор  $\Delta V$  на оси ординат; результаты занести в таблицу 1.5.

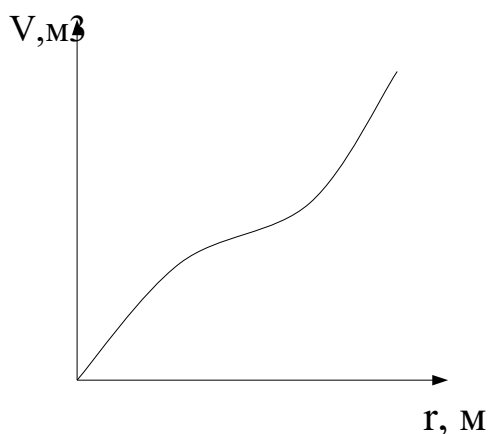


Рисунок 1.6 – Интегральная кривая распределения пор по радиусам

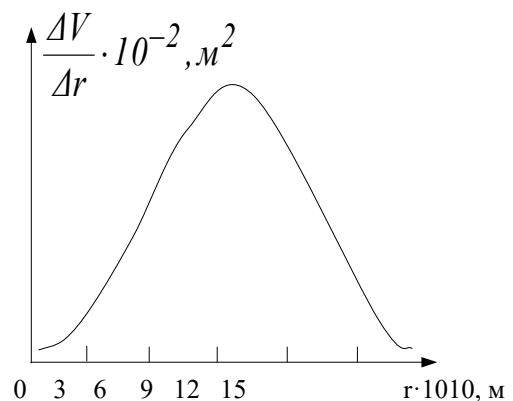


Рисунок 1.7 - Дифференциальная кривая распределения пор по радиусам

По графически установленным значениям  $\frac{\Delta V}{\Delta r}$  построить дифференциальную кривую распределения объема пор адсорбента по радиусам

в координатах:  $\frac{\Delta V}{\Delta r} = f(r)$  (рисунок 1.7). Дифференциальная кривая показывает, что большая часть пор данного адсорбента имеет радиус от  $7 \cdot 10^{-10}$  м до  $12 \cdot 10^{-10}$  м.

Суммарный объем микропор адсорбента  $V_0$  определяется графическим способом на основании линейной формы уравнения Дубинина:

$$\lg a = \lg \frac{V_0}{\bar{v}_i} - \frac{k}{2.303} \cdot \left( RT \lg \frac{P_s}{P_r} \right)^2 \quad (1.18)$$

По данным таблиц (1.4) и (1.5) рассчитаем величины  $\lg a_{dec}$  и  $\left( \lg \frac{P_s}{P_r} \right)$  и занесем их значения в таблицу (1.5). Построим график в координатах

$\lg a = f\left( \lg \frac{P_s}{P_r} \right)^2$  (рисунок 1.9).

$$\left( \lg \frac{P_s}{P_r} \right)^2$$

Рисунок 1.9 – Линейная форма уравнения Дубинина

$V_0$  определяется из отрезка, отсекаемого Объем микропор адсорбента

прямой на оси ординат, равного:  $\lg \frac{V_0}{\bar{v}_i} = -1.621$ .

С учетом того, что мольный объем гексана равен  $12.98 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/ моль  $\lg V_0 = \lg 12.98 \cdot 10^{-5} - 1.621 = -5.507$ ; следовательно, суммарный объем пор твердого адсорбента - коксовой мелочи равен:  $V_0 = 3.112 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг.

**Задача 2.** По данным таблицы 1.11:

- а) построить изотерму капиллярной конденсации;
- б) построить интегральную кривую распределения пор по радиусам;
- в) рассчитать суммарный объем микропор адсорбента по методу Дубинина.

*Таблица 1.11 – Данные для расчета характеристик пористости адсорбента*

Вариант	Вещество В	$\frac{P_r}{P_s}$	Адсорбция $a_{адс} \cdot 10^3, \text{МОЛЬ/КГ}$	Десорбция $a_{дес} \cdot 10^3, \text{МОЛЬ/КГ}$	Поверхностное натяжение $\sigma_{ж-г} \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}, \text{КГ/М}^3$	Температура Т, К
1	2	3	4	5	6	7	8
1	бензол (коксовый уголь)	0.1	3.5	3.5	28.9	0,879	293
		0.2	4.3	5.2			
		0.3	6.1	8.0			
		0.5	9.5	12.3			
		0.7	13.4	15.9			
		0.9	17.0	19.0			
		1.0	20.0	20.0			
2	метанол (силикагель)	0.05	1.75	1.75	2.6	0,792	293
		0.1	2.3	2.6			
		0.15	3.1	4.0			
		0.25	4.2	6.1			
		0.35	6.7	7.9			
		0.45	8.5	9.5			
		0.50	10.0	10.0			
3	гептан (силикагель)	0.50	4.8	4.8	22.0	0,684	285
		0.60	7.2	7.7			
		0.70	10.8	12.6			
		0.75	15.1	21.0			
		0.80	21.8	26.6			
		0.85	27.0	27.0			
4	бензол (активированный уголь)	0.25	2.0	2.0	28.9	0,879	285
		0.35	2.5	3.5			
		0.45	3.5	4.4			
		0.60	4.5	5.5			
		0.75	5.3	6.3			
		0.90	6.0	6.8			
		1.00	9.0	9.0			
5	о - ксилол (активированный уголь)	0.12	1.0	1.0	28.9	0,880	298
		0.17	1.2	1.7			
		0.22	1.7	2.2			
		0.30	2.2	2.7			
		0.37	2.7	3.1			

		0.45 0.50	3.0 4.5	3.5 4.5			
6	метанол (активированный уголь)	0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0	24.0 28.0 31.0 36.0 46.0 55.0	24.0 32.0 37.0 44.0 50.0 55.0	22.6	0,792	288
7	вода (коксовый уголь)	0.45 0.55 0.65 0.75 0.85 1.0	2.0 4.0 6.0 9.2 12.4 20.0	2.0 4.8 8.8 12.8 16.5 20.0	72.5	1,00	298
8	метанол (активированный уголь)	0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.7	5.60 6.44 7.21 7.91 8.75 11.20	5.60 7.20 8.26 9.10 9.94 11.20	22.6	0,792	288
9	метанол (коксовый уголь)	0.125 0.250 0.500 0.620 0.860 1.00	2.5 3.5 4.8 6.3 13.0 22.5	2.5 3.9 5.2 6.7 17.5 22.5	2.6	0,792	303
10	вода (силикагель)	0.1 0.2 0.4 0.6 0.8 0.9 1.0	0.5 1.0 3.0 17.0 34.0 40. 56.0	0.50 1.40 3.60 26.0 46.0 52.0 56.0	72.5	1,00	298
11	вода (активированный уголь)	0.12 0.25 0.50 0.74 0.86 0.95	1.0 1.4 1.7 2.3 3.0 5.0	1.0 1.6 2.2 2.7 3.7 5.0	72.5	1,00	303
12	вода (силикагель)	0.25 0.30 0.35 0.40 0.45 0.50	1.0 1.2 1.5 2.7 3.0 4.0	1.0 1.4 1.9 3.0 3.8 4.0	72.5	1,00	298
13	вода (мелочь)	0.45 0.55 0.65 0.75 0.85 0.90 1.00	2.0 4.0 6.0 9.2 12.4 14.4 20.0	2.0 4.8 8.8 12.8 16.5 17.6 20.0	72.5	1,00	305

14	вода (цеолит)	0.1	4.8	4.8	72.5	1,00	288
		0.2	7.2	7.4			
		0.3	8.8	8.9			
		0.4	9.96	10.2			
		0.5	10.8	11.4			
		0.6	11.4	13.2			
		0.9	15.12	15.12			
15	вода (силикагель)	0.2	2.86	2.86	72.5	1,00	283
		0.3	4.29	5.20			
		0.4	5.85	8.58			
		0.5	7.40	10.00			
		0.6	8.70	10.80			
		0.7	10.00	11.0			
		1.0	13.50	13.50			
16	вода (активированный уголь)	0.23	0.5	0.5	72.5	1,00	288
		0.43	2.3	2.7			
		0.50	4.0	5.3			
		0.53	5.0	7.8			
		0.62	10.0	14.5			
		0.74	16.0	17.5			
		0.95	19.0	19.0			
17	бензол (коксовая мелочь)	0.11	1.0	1.0	72.5	0,879	283
		0.21	4.6	5.4			
		0.25	8.0	14.0			
		0.27	10.0	24.0			
		0.31	20.0	29.0			
		0.37	32.0	35.0			
		0.48	38.0	38.0			
18	метанол (активированный уголь)	0.1	0.5	0.5	22.6	0,792	288
		0.2	1.0	1.4			
		0.4	3.0	3.6			
		0.6	17.0	26.0			
		0.8	34.0	46.0			
		0.9	40.0	52.0			
		1.0	56.0	56.0			
19	гептан (коксовая мелочь)	0.3	3.7	3.7	22.0	0,684	288
		0.4	4.8	5.5			
		0.5	7.1	12.4			
		0.6	14.1	17.5			
		0.7	18.7	19.6			
		0.8	19.5	20.5			
		0.95	21.0	21.0			
20	гексан (коксовая мелочь)	0.1	4.8	4.8	21.8	0,660	290
		0.2	7.1	9.2			
		0.3	14.1	16.5			
		0.4	18.7	20.3			
		0.5	19.5	20.8			
		0.6	21.0	21.0			
		0.12	1.0	1.0	24.6	0,809	288
		0.25	1.4	1.7			

21	бутанол (активированный уголь)	0.50	1.7	2.3			
		0.74	2.3	2.9			
		0.86	3.0	3.8			
		0.95	4.0	4.5			
		1.00	5.0	5.0			
22	бутанол (сажа)	0.1	3.7	3.7	24.6	0,809	288
		0.2	4.8	5.5			
		0.3	7.1	12.4			
		0.4	14.1	17.5			
		0.5	18.7	19.6			
		0.6	21.0	21.0			
23	вода (активированный уголь)	0.1	7.0	7.0	72.5	1,00	290
		0.2	9.0	10.3			
		0.4	11.5	13.5			
		0.6	14.0	16.5			
		0.8	22.5	25.0			
		0.9	26.5	27.6			
		1.0	30.0	30.0			
24	вода (цеолит)	0.19	4.5	4.5	72.5	1,00	285
		0.30	5.4	6.2			
		0.40	6.5	9.0			
		0.60	10.2	13.9			
		0.80	14.4	17.6			
		0.90	17.0	19.0			
		1.00	20.0	20.0			
25	этанол (уголь)	0.1	5.60	5.60	22.03	0,789	285
		0.2	6.44	7.20			
		0.3	7.21	8.26			
		0.4	7.91	9.10			
		0.5	8.75	9.94			
		0.6	9.91	10.56			
		0.7	11.20	11.20			
26	гептан (активированный уголь)	0.1	6.7	6.7	20.86	0,684	288
		0.2	7.2	7.5			
		0.3	7.5	8.1			
		0.4	7.7	8.6			
		0.5	8.5	9.2			
		0.6	9.2	9.9			
		0.8	11.7	11.7			
27	метанол (цеолит)	0.12	1.0	1.0	22.6	0,792	293
		0.25	1.4	1.7			
		0.50	1.7	2.3			
		0.70	2.3	2.9			
		0.85	3.0	3.8			
		0.95	4.0	4.5			
		1.00	5.0	5.0			
28	бутанол (активированный уголь)	0.2	4.0	4.0	24.6	0,809	288
		0.3	4.5	5.5			
		0.4	5.0	6.5			
		0.5	5.5	7.3			

		0.6	6.0	7.9			
		0.7	7.0	8.4			
		0.9	9.0	9.0			
29	муравьиная кислота (активированный уголь)	0.2	4.0	4.0	37.58	1,219	288
		0.3	4.5	5.5			
		0.4	5.0	6.5			
		0.5	5.5	7.3			
		0.6	6.0	7.9			
		0.7	7.0	8.4			
		0.9	9.0	9.0			
30	о – ксилол (активированный уголь)	0.25	2.0	2.0	30.03	0,880	293
		0.35	2.5	3.5			
		0.45	3.5	4.4			
		0.60	4.5	5.5			
		0.75	5.3	6.3			
		0.90	6.0	6.8			
		1.00	9.0	9.0			

**Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины**

**1. Перечень основной литературы**

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция  
Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено

2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов  
Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

**2. Перечень дополнительной литературы**

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004.

- 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1

2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

### **Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»**

1. <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»
2. <http://catalog.ncstu.ru/>— электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.
3. <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система
4. <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.
5. <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».

### **Практическое занятие 13. Адсорбция на поверхности раздела раствор – газ**

**Цель:** Научиться рассчитывать адсорбционную способность растворенного вещества.

Индекс	Формулировка:
ПК-1	Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса
ПК-2	Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы

### **Теоретическая часть**



Поверхностный слой на границе раздела фаз обладает избыточной энергией. Количественной мерой избытка энергии, отнесенной к единице площади поверхности, является поверхностное натяжение  $\sigma$ .

Самопроизвольное концентрирование вещества на поверхности раздела фаз, происходящее за счет изменения поверхностного натяжения  $\sigma$  жидкой фазы, представляет собой адсорбцию растворенного вещества.

Адсорбционная способность растворенного вещества характеризуется величиной адсорбции  $\Gamma$ , которая может быть рассчитана по уравнению адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1.23)$$

где:  $\Gamma = C_n - C_z$  – адсорбция растворенного вещества на границе раздела жидкость – газ, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_n, C_z$  – концентрация растворенного вещества в поверхностном слое и объеме раствора соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;

$\frac{d\sigma}{dC}$  – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации адсорбируемого вещества.

Из уравнения (1.23) следует, что знак и величина адсорбции растворенного вещества на поверхности раздела фаз определяется

производной  $\frac{d\sigma}{dC}$ . Если при добавлении растворенного вещества к

растворителю его поверхностное натяжение снижается ( $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ ), то адсорбция положительна, т.е.  $\Gamma > 0$ .

Вещества, растворение которых приводит к снижению поверхностного натяжения жидких растворителей, называются поверхностно-активными или ПАВ.

Стремление молекул ПАВ концентрироваться на поверхности раздела раствор-газ количественно характеризуется величиной удельной поверхностной активности вещества:

$$G = \lim_{C \rightarrow 0} \left( - \frac{d\sigma}{dC} \right) \quad (1.24)$$

К поверхностно-активным веществам относятся ПАВ, молекулы которых содержат полярную группу ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и т.д.) и неполярный радикал. Такие молекулы называются дифильными и изображаются символом  $\text{O} \text{---} \text{---}$ , в котором : O – обозначение полярной части дифильной молекулы;  $\text{---}$  – обозначение неполярной части.

Уравнение адсорбции Гиббса (1.23) позволяет рассчитать абсолютную величину адсорбции ПАВ на границе раздела раствор-газ по экспериментально установленной зависимости  $\sigma = f(C)$  (рисунок 1.10):

**C**  
**min**

Рисунок 1.10 – Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации раствора ПАВ

Определяя графическим путем угловые коэффициенты касательных в точках различных концентраций растворов ПАВ ( $C_1, C_2 \dots C_i$ ), находят

значение производной  $\frac{d\sigma}{dC_i}$  в каждой из точек  $C_i$ . Подставляя найденные

значения производных  $\frac{d\sigma}{dC_i}$  в уравнение Гиббса (1.23), определяют величину адсорбции ПАВ из раствора данной концентрации  $C_i$  на границе раздела раствор – газ.

Графическая зависимость величины адсорбции  $\Gamma$  от концентрации раствора ПАВ представляет собой изотерму адсорбции Гиббса, которая строится в координатах  $\Gamma = f(C)$  и имеет вид, аналогичный изотерме адсорбции Лангмюра (рисунок 1.1), а, следовательно, должна описываться уравнением

Лангмюра в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

$C, \text{ моль/м}^3$

Рисунок 1.1 – Изотерма адсорбции Гиббса

Величина производной  $\frac{d\sigma}{dC_i}$  может быть найдена на основе эмпирического уравнения Шишковского, устанавливающего зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ (жирных кислот) от концентрации:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln \left( 1 + \frac{C}{A} \right), \quad (1.25)$$

где:  $\sigma_0, \sigma$  – поверхностное натяжение растворителя и раствора ПАВ, н/м;

$C$  – концентрация раствора ПАВ, моль/дм<sup>3</sup>;

$B$  – эмпирическая постоянная для гомологического ряда ПАВ;

$\frac{1}{A}$  – эмпирическая константа, характеризующая каждый член гомологического ряда ПАВ.

Дифференцируя уравнение Шишковского по концентрации ПАВ и

подставляя значение  $\frac{d\sigma}{dC_i}$  из дифференциальной формы уравнения

Шишковского в уравнение Гиббса (1.23), получим уравнение изотермы адсорбции Гиббса в виде:

$$\Gamma = \frac{B}{R \cdot T} \cdot \frac{\frac{C}{A}}{1 + \frac{C}{A}} \quad (1.26)$$

Обозначив постоянные:

$$\frac{B}{RT} = \Gamma_{\infty} \quad (1.27), \text{ а} \quad \frac{1}{A} = K, \quad (1.28)$$

переходим от уравнения Гиббса к уравнению изотермы Лангмюра (1.1), в котором постоянные величины  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$  рассчитываются на основании эмпирических констант уравнения Шишковского:  $B$  и  $1/A$ .

Величина  $\Gamma_{\infty}$  служит для расчета размеров молекул ПАВ. Площадь поперечного сечения полярной группы ПАВ  $S_0$  рассчитывается по формуле:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (1.29)$$

где:  $S_0$  – площадь поперечного сечения молекулы ПАВ, м<sup>2</sup> ;

Длина молекулы ПАВ или толщина адсорбционного монослоя  $\delta$  рассчитывается по формуле:

$$\delta = \Gamma_{\infty} \frac{M}{\rho}, \quad (1.30)$$

где:  $\delta$  – длина молекулы ПАВ, м;

$M$  – молекулярная масса ПАВ, кг/моль;

$\rho$  - плотность ПАВ, кг/м<sup>3</sup> .

## Решение типовых задач

**Задача 1.** На основании экспериментальных данных зависимости поверхностного натяжения водных растворов вещества В от концентрации:

- а) построить графическую зависимость  $\sigma = f(C)$ ;
- б) графическим методом определить удельную поверхностную активность вещества В;
- в) рассчитать графическим методом и построить изотерму адсорбции Гиббса в координатах  $\Gamma = f(C)$ ;
- г) определить площадь поперечного сечения  $S_0$  молекулы вещества В;
- д) определить толщину адсорбционного монослоя  $\delta$ .

Таблица 1.12 – Данные для расчета адсорбции на поверхности раздела раствор – газ

Вещество В	Концентрация раствора $C \cdot 10^3, \text{моль/м}^3$	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3, \text{н/м}$	Температура Т, К
Уксусная кислота	0	72.75	298
	0.04	70.60	
	0.10	69.00	
	0.16	67.80	
	0.25	66.00	
	0.40	64.20	

	0.63	62.40	
	1.0	60.60	

**Решение:** По данным таблицы строим графическую зависимость  $\sigma=f(C)$  (рисунок 1.11).

**C**  
**min**

*Рисунок 1.11 – Графическая зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ*

Удельная поверхностная активность  $G$  графически определяется как тангенс угла наклона  $\alpha$  касательной, проведенной к кривой  $\sigma = f(C)$  в точке с минимальной концентрацией  $CH_3COOH$ , т.е. в т. $(C_{min})$  при  $C(CH_3COOH)=0.04 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup> (рисунок 1.11). Из графика:

$$G(CH_3COOH) = \lim_{c \rightarrow 0} \left( -\frac{d\sigma}{dc} \right) = -tg \alpha_{C_{min}} = -\frac{2.00 \cdot 10^{-3}}{0.04 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= -50.0 \frac{Дж \cdot м}{моль}$$

Для построения изотермы адсорбции Гиббса в точке каждой заданной концентрации  $C_i$  проводится касательная к кривой  $\sigma = f(C)$ . Далее: по тангенсу угла наклона  $\alpha_i$  проведенной касательной к оси ОХ определяется величина удельной поверхностной активности ПАВ в растворе каждой заданной

концентрации:  $G_i = - \frac{d\sigma}{dC}$  (рисунок 1.11).

Результаты определения  $G_i$  заносятся в таблицу 1.13.

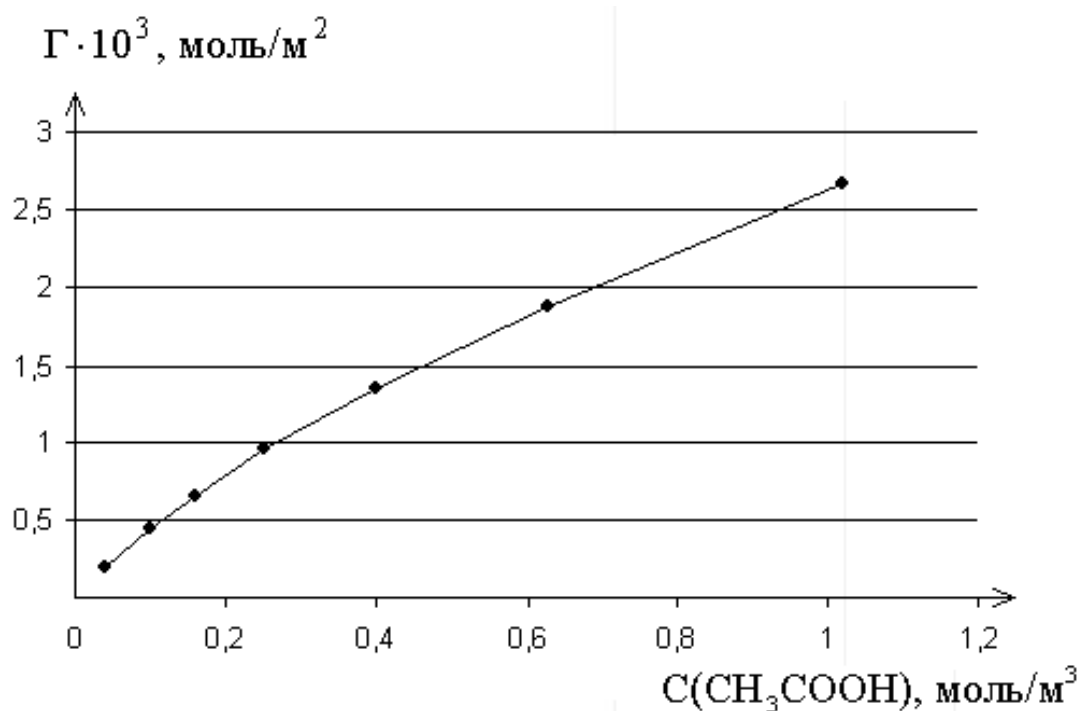
Подстановкой найденных графическим путем значений удельной поверхностной активности  $G_i$  в уравнение Гиббса (1.23) определяем величину адсорбции  $\Gamma_i$  ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в растворах различной концентрации  $C_i$ . Результаты расчета адсорбции  $\Gamma_i$  заносятся в таблицу 1.13:

Таблица 1.13 - Данные для расчета величины адсорбции  $\Gamma_i$

Концентрация $C(\text{CH}_3\text{COOH})$ $10^3$ , моль/м <sup>3</sup>	$\text{tg } \alpha_i = \frac{d\sigma}{dC}$	$G_i = - \frac{d\sigma}{dC}$	$\Gamma_i \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$1/\Gamma_i \cdot 10^{-6}$	$1/C_i \cdot 10^{-3}$	Плотность ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
0.04	100	-50.0	0.192	5.20	25.0	1049.1
0.10	11.0	-11.0	0.444	2.252	10.0	
0.16	10.0	-10.0	0.646	1.548	6.25	
0.25	9.0	-9.0	0.908	1.101	4.00	
0.40	8.4	-8.4	1.356	0.737	2.50	
0.63	7.2	-7.2	1.830	0.546	1.59	
1.00	6.6	-6.6	2.663	0.375	1.00	

По результатам расчета строится графическая зависимость  $\Gamma = f(C)$ , представляющая собой изотерму адсорбции Гиббса (рисунок 1.12):





унок 1.12 – Изотерма адсорбции  $\text{CH}_3\text{COOH}$  из раствора

Рис

Площадь поперечного сечения  $S_0$  молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  рассчитывается по формуле:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} \quad (1.29)$$

Величина предельной адсорбции ПАВ в насыщенном монослое  $\Gamma_\infty$  определяется графическим путем на основании линейной формы уравнения Гиббса:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} \cdot \frac{1}{C} \quad (1.30)$$

Величина отрезка, отсекаемого экспериментальной прямой  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C_i}\right)$

от оси ординат, равна  $\frac{1}{\Gamma_\infty} = 0.90 \cdot 10^6$ , откуда рассчитывается величина предельной адсорбции  $\Gamma_\infty = 1.11 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

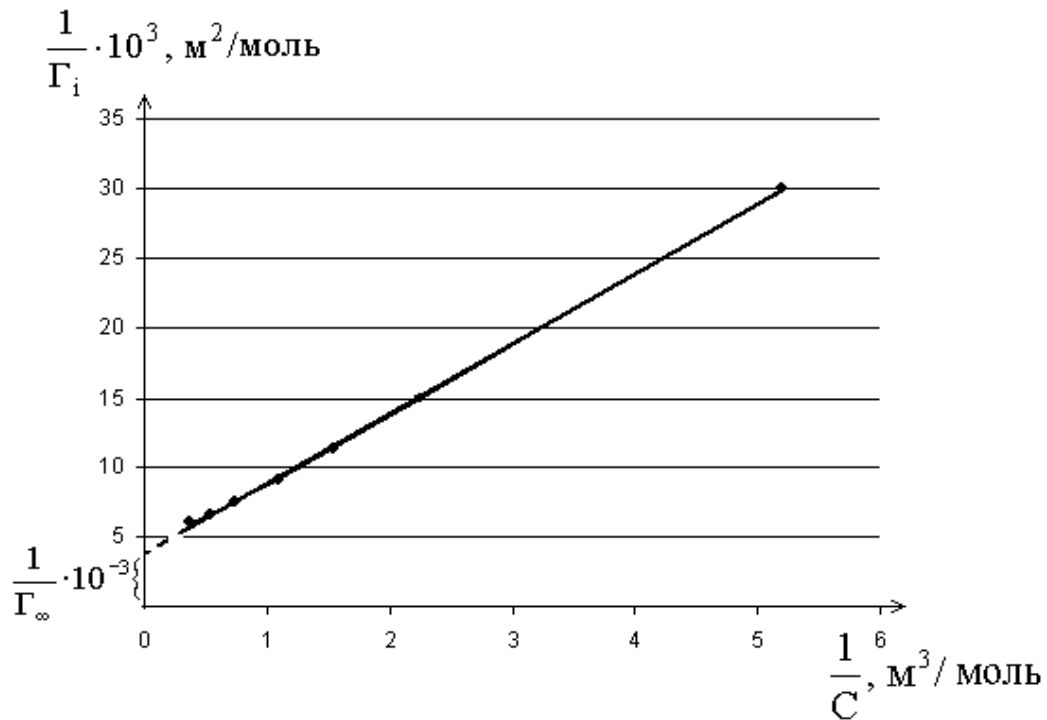


Рисунок 1.13 – Линейная форма уравнения адсорбции из раствора по Лангмюру

Площадь поперечного сечения молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :

$$S_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} = \frac{1}{1.11 \cdot 10^{-6} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.49 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$$

Толщину адсорбционного монослоя  $\delta$  рассчитаем по формуле:

$$\delta_\infty = \frac{\Gamma_\infty \cdot M(B)}{\rho(B)}, \quad (1.31)$$

где:  $\Gamma_\infty$  - предельная адсорбция, определённая по п.1.4;

$M(B)$  – молекулярная масса адсорбтива, кг/моль

$\rho(B)$  – плотность адсорбтива, кг/м<sup>3</sup>.

В нашем случае:

$$\delta = \frac{1.11 \cdot 10^{-6} \cdot 44.06 \cdot 10^{-3}}{1049.1} = 4.661 \cdot 10^{-11} \text{ м.}$$

## Примеры решения задач

. Рассчитать величину предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$  и адсорбцию ПАВ на

**Пример 1**  
 границе с воздухом из раствора с концентрацией  $C$  (ПАВ) (таблица 1.14) по известной зависимости величины поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ.

Таблица 1.14 - Данные для расчета предельной адсорбции  $\Gamma_\infty$

ПАВ	Уравнение зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ	Концентрация $C \cdot 10^3$ , моль/м <sup>3</sup>	Температура $T, K$
валериановая кислота	$\sigma = 62.6 \cdot 10^{-3} - 17.7 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot C)$	0.05	298

**Решение:** Величина предельной адсорбции ПАВ  $\Gamma_\infty$  рассчитывается из выражения, связывающего уравнения Шишковского с уравнением изотермы Лангмюра:

$$\Gamma_\infty = \frac{B}{RT}, \quad (1.27)$$

где:  $B$  – эмпирическая константа в уравнении Шишковского.

Следовательно:

$$\Gamma_\infty = \frac{17.7 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} = 7.144 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Адсорбция валериановой кислоты на границе с воздухом из раствора с заданной концентрацией  $C = 0.05 \cdot 10^{-3}$  моль /м<sup>3</sup> рассчитывается по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1.23)$$

Дифференцируя заданное условием задачи уравнение зависимости поверхностного натяжения от концентрации масляной кислоты  $\sigma = f(C)$  (таблица 1.14), находим производную:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{d[62.6 \cdot 10^{-3} - 17.7 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot C)]}{dC} =$$

$$i \frac{-17.7 \cdot 10^{-3}}{1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot C} \cdot 19.72 \cdot 10^3 = -\frac{349}{1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot C}$$

$$\frac{d\sigma}{dC}$$

Подставляя значение  $\frac{d\sigma}{dC}$  в уравнение Гиббса (1.23), получим адсорбцию валериановой кислоты из раствора с концентрацией  $C = 0.05 \cdot 10^{-3}$  моль/м<sup>3</sup>:

$$\Gamma_{C=0.05 \cdot 10^{-3}} = -\frac{0.05 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} i \left[ -\frac{349}{1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot 0.05 \cdot 10^{-3}} \right] = 3.546 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

**Пример 2.** По известным значениям констант уравнения Шишковского (таблица 1.15) рассчитать величины, отмеченные знаком «?»

*Таблица 1.15 - Данные для расчета поверхностного натяжения и предельной адсорбции*

ПАВ	Константы уравнения Шишковского		Поверхн. натяжение раствора ПАВ $\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	Поверхн. натяжение растворителя $\sigma_0 \cdot 10^3, \text{Н/м}$	Концентрация $C \cdot 10^3, \text{моль/м}^3$	Температура Т, К	Предельная адсорбция $\Gamma_\infty, \text{моль/м}^2$
	$B \cdot 10^3$	$1/A \cdot 10^{-3}$					
Пропанол-1	17.70	19.72	?	62.60	0.05	298	?

**Решение:** Поверхностное натяжение раствора пропанола–1 заданной концентрации  $C = 0.05 \cdot 10^{-3}$  моль /м<sup>3</sup> рассчитаем по уравнению Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln\left(1 + \frac{C}{A}\right) =$$

$$= 62.60 \cdot 10^{-3} - 17.70 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19.72 \cdot 10^3 \cdot 0.05 \cdot 10^{-3}) = 50.456 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Предельную адсорбцию  $\Gamma_\infty$  пропанола-1 рассчитаем по уравнению (1.27), связывающему уравнения Шишковского и Лангмюра:

$$\Gamma_\infty = \frac{B}{R \cdot T} = \frac{17.7 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 298} = 7.144 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

## Вопросы и задания

**Задача 1.** На основании экспериментальных данных зависимости поверхностного натяжения водных растворов вещества В от концентрации:

- а) построить графическую зависимость  $\sigma = f(c)$ ;
- б) определить графическим методом удельную поверхностную активность вещества В;
- в) рассчитать графическим методом и построить изотерму Гиббса в координатах  $\Gamma = f(c)$ ;
- г) определить площадь поперечного сечения  $S_0$  молекулы вещества В в мономолекулярном слое;
- д) определить площадь адсорбционного монослоя  $\delta$ .

*Таблица 1.16 - Данные зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора*

Вариант	Вещество В	Концентрация раствора С, моль/м <sup>3</sup>	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$ , н/м	Температура Т, К
1	2	3	4	5
1	метиловый оранжевый	0	48.00	293
		0.018	44.90	
		0.036	42.81	
		0.073	40.41	
2	амиловый спирт	0	72.0	298
		0.0019	70.4	
		0.0038	69.2	
		0.0075	66.7	
		0.015	61.7	
		0.030	55.3	
		0.060	46.6	
		0.120	38.0	
3	изоамиловый спирт	0	72.53	293
		0.021	68.12	
		0.050	63.53	
		0.104	58.60	
		0.246	50.30	
4	масляная кислота	0	74.01	278
		0.021	69.51	

		0.050	64.30	
		0.104	59.85	
		0.246	51.09	
		0.489	44.00	
5	конго красный	0	48.0	293
		0.02	43.87	
		0.05	41.52	
		0.10	37.20	
		0.12	34.20	
		0.20	31.00	
6	этиленгликоль	0	72.75	298
		0.021	68.12	
		0.050	63,53	
		0.104	58.60	
		0.246	50.30	
		0.500	45.80	
7	масляная кислота	0	72.75	298
		0.018	70.40	
		0.031	65.50	
		0.062	51.10	
		0.126	48.01	
		0.268	36.24	
		0.471	24.67	
8	изопропанол	0	71.96	298
		0.050	68.60	
		0.100	63.20	
		0.150	61.60	
		0.200	56.00	
		0.250	49.50	
		0.300	40.03	
9	пропионовая кислота	0	72.75	298
		0.031	68.00	
		0.062	65.10	
		0.125	61.50	
		0.250	56.20	
		0.500	49.70	
		0.950	44.10	
10	этилацетат	0	74.01	288
		0.008	69.60	
		0.015	68.00	
		0.030	65.10	
		0.060	61.50	
		0.120	56.00	
11	уксусная кислота	0	67.0	283
		0.062	63.76	
		0.126	62.48	
		0.268	60.02	
		0.471	55.51	

		0.882	51.11	
		1.260	46.80	
12	диэтиловый эфир	0	72.53	295
		0.006	68.12	
		0.021	63.53	
		0.050	58.60	
		0.104	50.30	
		0.246	41.40	
13	этилацетат	0	71.96	298
		0.08	69.60	
		0.15	68.00	
		0.30	65.40	
		0.62	61.52	
		0.90	58.50	
		1.25	56.20	
14	масляная кислота	0	72.75	293
		0.06	71.00	
		0.21	68.12	
		0.50	63.53	
		0.70	61.00	
		1.04	58.60	
		1.40	54.91	
15	амиловый спирт	0	72.75	293
		0.001	70.00	
		0.016	69.01	
		0.025	68.00	
		0.040	67.00	
		0.055	66.02	
		0.070	65.49	
		0.105	63.50	
16	пропионовая кислота	0	71.96	298
		0.05	69.01	
		0.09	64.51	
		0.19	59.20	
		0.38	52.29	
		0.75	41.41	
		1.50	29.80	
17	этилацетат	0	72.75	293
		0.08	69.63	
		0.15	67.00	
		0.31	65.11	
		0.62	61.52	
		1.25	56.19	
		1.75	53.01	
18	гексанол	0	71.96	298
		0.15	70.51	
		0.31	68.49	
		0.62	64.02	
		1.25	59.12	
		2.50	52.30	

19	валериановая кислота	0	74.22	283
		0.09	69.03	
		0.18	65.52	
		0.37	59.50	
		0.74	51.29	
		1.48	41.20	
20	бутанол-1	0	72.75	293
		0.03	65.02	
		0.06	56.51	
		0.12	46.97	
		0.25	39.04	
		0.50	34.00	
21	бутанол-2	0	72.75	293
		0.03	70.00	
		0.06	67.50	
		0.125	64.00	
		0.250	57.00	
		0.500	44.00	
22	капроновая кислота	0	71.96	298
		0.01	69.50	
		0.03	66.40	
		0.06	62.00	
		0.10	56.00	
		0.15	51.01	
23	муравьиная кислота	0	72.59	293
		0.08	69.60	
		0.15	68.00	
		0.31	64.50	
		0.62	60.00	
		1.25	55.10	
24	сероуглерод	0	72.75	293
		0.06	72.03	
		0.20	68.12	
		0.50	63.53	
		1.00	58.00	
		1.50	54.60	
25	бромбензол	0	72.75	293
		0.010	67.50	
		0.022	62.00	
		0.040	54.00	
		0.066	46.80	



		0.083	43.10	
		0.093	42.00	
		0.100	41.05	
26	м-ксилол	0	72.75	293
		0.04	72.40	
		0.10	71.40	
		0.16	68.80	
		0.32	65.21	
		0.50	62.00	
		0.63	61.20	
27	нитрометан	0	71.55	303
		0.010	67.00	
		0.020	64.00	
		0.030	62.00	
		0.040	60.20	
		0.060	58.00	
		0.070	57.00	
		0.090	55.00	
28	ацетон	0	71.96	293
		0.10	71.30	
		0.20	70.81	
		0.40	70.02	
		0.70	69.40	
		0.90	68.00	
		1.40	67.00	
29	этанол	0	72.75	298
		0.065	64.30	
		0.144	60.02	
		0.224	58.00	
		0.330	55.00	
		0.540	51.01	
		0.70	49.60	
30	толуол	0	72.75	298
		0.04	70.60	
		0.10	69.00	
		0.16	67.80	
		0.25	66.00	
		0.40	64.20	
		0.63	62.40	
		1.00	60.60	

**Задача 2.** Рассчитать величину предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  и адсорбцию ПАВ на границе с воздухом из раствора с концентрацией  $C(\text{ПАВ})$  (таблица 1.17) по

известной зависимости поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ

Таблица 1.17 - Данные для расчета поверхностного натяжения и предельной адсорбции

Вариант	ПАВ	Уравнение зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ $\sigma = f(C \text{ ПАВ})$	Концентрация $C \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3$	Температура Т, К
1	изоамиловый спирт	$\sigma = 71.96 \cdot 10^{-3} - 17.7 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 19.72 \cdot 10^3 C)$	0.1	
2	масляная кислота	$\sigma = 75.62 \cdot 10^{-3} - 16.7 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 21.50 \cdot 10^3 C)$	0.2	295
3	изопропанол	$\sigma = 75.49 \cdot 10^{-3} - 14.72 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 10.40 \cdot 10^3 C)$	0.3	298
4	метанол	$\sigma = 75.49 \cdot 10^{-3} - 12.60 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 21.50 \cdot 10^3 C)$	0.4	300
5	бутанол-1	$\sigma = 75.49 \cdot 10^{-3} - 12.50 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 7.73 \cdot 10^3 C)$	0.5	293
6	бутанол-2	$\sigma = 75.59 \cdot 10^{-3} - 14.72 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 10.40 \cdot 10^3 C)$	0.25	288
7	анилин	$\sigma = 62.80 \cdot 10^{-3} - 17.70 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 7.16 \cdot 10^3 C)$	0.42	300
8	Гексан	$\sigma = 72.53 \cdot 10^{-3} - 14.40 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 6.60 \cdot 10^3 C)$	0.015	313
9	циклогексан	$\sigma = 72.75 \cdot 10^{-3} - 15.18 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 8.25 \cdot 10^3 C)$	0.010	303
10	пропионовая кислота	$\sigma = 67.0 \cdot 10^{-3} - 18.15 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 10.12 \cdot 10^3 C)$	0.25	298
11	уксусная кислота	$\sigma = 70.04 \cdot 10^{-3} - 19.24 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 11.20 \cdot 10^3 C)$	0.40	298
12	муравьиная кислота	$\sigma = 71.96 \cdot 10^{-3} - 10.20 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 9.25 \cdot 10^3 C)$	0.10	293
13	Ацетон	$\sigma = 72.75 \cdot 10^{-3} - 14.33 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 8.55 \cdot 10^3 C)$	0.25	298
14	амиловый спирт	$\sigma = 72.75 \cdot 10^{-3} - 16.60 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 6.33 \cdot 10^3 C)$	0.30	313
15	изоамиловый спирт	$\sigma = 71.96 \cdot 10^{-3} - 15.20 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(1 + 8.26 \cdot 10^3 C)$	0.50	303

**Задача 3.** По известным значениям констант уравнения Шишковского (таблица 1.18) рассчитать величины, отмеченные знаком « ? ».

Таблица 1.18 - Данные для расчета поверхностного натяжения и предельной адсорбции

Вариант	ПАВ	Константы уравнения Шишковского		Поверхн.напряжение раствора ПАВ $\sigma \cdot 10^3, \text{н/м}$	Поверхностное натяжение р-рителя $\sigma_0 \cdot 10^3, \text{н/м}$	Концентрация $C \cdot 10^3, \text{моль/м}^3$	Температура T, K	Предельная адсорбция $\Gamma_{\infty}, \text{моль/м}^2$
		$B \cdot 10^3$	$1/A \cdot 10^{-3}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	валериановая кислота	14.72	10.4	52.1	75.49	?	273	?
2	масляная кислота	12.60	21.5	?	75.49	0.007	273	?
3	пропионовая кислота	12.50	7.73	?	75.49	0.5	273	?
4	валериановая кислота	14.72	10.4	50.32	75.49	?	293	?
5	масляная кислота	12.60	21.5	?	75.49	0.021	285	?
6	пропионовая кислота	17.70	7.16	?	62.80	0.01	353	?
7	масляная кислота	14.20	21.50	?	75.49	0.050	298	?
8	этанол	14.40	6.60	?	72.53	1.0	293	?
9	масляная кислота	12.60	21.5	?	75.49	0.104	298	?
10	капроновая кислота	15.18	8.25	71.20	72.75	?	293	?
11	энантовая кислота	18.15	10.12	67.00	72.75	?	293	?
12	каприловая кислота	19.24	11.20	70.40	71.96	?	298	?
13	анилин	10.20	9.25	70.50	71.96	?	298	?
14	ацетон	14.33	8.55	?	72.75	0.10	293	?
15	глицерин	16.60	6.33	?	72.75	0.25	293	?

### *Контрольные вопросы*

1. Смесь из  $250 \text{ см}^3$  0.07 %-го раствора метилового оранжевого и  $0.209 \text{ см}^3$  минерального масла встряхивалась до образования эмульсии со средним диаметром капель масла  $4.35 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . После адсорбции на поверхности капель

концентрация метилового оранжевого  $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  в растворе уменьшилась на 0.032 %.

Определить величину адсорбции метилового оранжевого на поверхности капель эмульсии по экспериментальным данным и на основе теоретического

расчета по уравнению Гиббса ( $\frac{d\sigma}{dC}$  определять графически).

Зависимость поверхностного натяжение водного раствора метилового оранжевого от концентрации характеризуется данными:

C, %	0	0.018	0.036	0.073
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	48.0	44.49	42.81	40.41

2. При встряхивании смеси 0.175 см<sup>3</sup> минерального масла с 250 см<sup>3</sup> 0.1 %-го водного раствора конго получена эмульсия с радиусом капель масла  $4.35 \cdot 10^{-7}$  м. Содержание конго в растворе уменьшилось на 0.045 г. Молекулярная масса конго равна 690г/моль.

Зависимость поверхностного натяжения водного раствора конго от концентрации :

C, %	0	0.02	0.05	0.10	0.12	0.20
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	48.0	43.87	41.52	37.20	37.20	37.20

Вычислить адсорбцию на каплях эмульсии на основе экспериментальных данных и теоретического расчета по уравнению Гиббса. Для расчета  $\frac{d\sigma}{dC}$  применить графический метод.

3. Проверьте, выполняется ли правило Траубе-Дюкло для разбавленных растворов насыщенных органических кислот:

ПАВ	Капроновая кислота	Энантовая кислота	Каприловая кислота	Каприновая кислота
C, моль/м <sup>3</sup>	1	1	0.073	0.0087
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	71.20	67.00	70.40	70.50
T, К	293	293	298	298

Поверхностное натяжение воды: при  $T = 293$   $\sigma$  ( $H_2O$ )  $= 72.75 \cdot 10^{-3}$ , Дж/м<sup>2</sup> ;  
при  $T = 298$   $\sigma$  ( $H_2O$ )  $= 71.85 \cdot 10^{-3}$ , Дж/м<sup>2</sup>.

4. Причины адсорбции на границе раздела «раствор-газ».

5. Уравнение адсорбции Гиббса: вывод, анализ.

6. Поверхностная активность.

7. Изменение поверхностной активности в гомологическом ряду.

Правило Дюкло-Траубе.

8. Строение адсорбционного слоя на границе раздела «жидкость-газ».

9. Уравнение Шишковского.

### **Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины**

#### 1. Перечень основной литературы

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено

2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Адсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

#### 2. Перечень дополнительной литературы

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1

2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический

университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»
2. <http://catalog.ncstu.ru/>— электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.
3. <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система
4. <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.
5. <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».

## Список литературы

### 1. Перечень основной литературы

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено
2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

### 2. Перечень дополнительной литературы

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1
2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический

университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн»
2. <http://catalog.ncstu.ru/>— электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО.
3. <http://www.iprbookshop.ru> - Электронная библиотечная система
4. <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам.
5. <http://openedu.ru/> – Национальный портал онлайн обучения «Открытое образование».



## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Основные обозначения

Физико–химическая величина	Обозначение	Единица измерения
Адсорбция	a	моль/кг; м <sup>3</sup> /кг
Предельная адсорбция	a <sub>∞</sub>	моль/кг; м <sup>3</sup> /кг
Постоянная Гамакера	A	Дж
Концентрация	C	моль/дм <sup>3</sup> ; моль/м <sup>3</sup>
Адсорбция на границе жидкость-газ	Г	моль/м <sup>2</sup>
Дисперсность	D	м <sup>-1</sup>
Коэффициент диффузии	D	м <sup>2</sup> /с
Оптическая плотность	D	-
Линейный размер коллоидной частицы	d	м
Высота, расстояние	h	м
Ребро куба	l	м
Расстояние между электродами	l	м
Напряженность электрического поля	E	В/м
Сила	F	Н
Свободная энергия Гиббса	G	Дж/ моль
Поверхностная активность	g	Дж·м / моль
Сила тока	I	А
Ионная сила	I	моль/дм <sup>3</sup> ; моль/м <sup>3</sup>
Интенсивность светового потока	I	-
Молекулярная масса	M	г / моль; кг/ моль
Показатель преломления	n	-
Давление	p	Па
Радиус	r	м
Порог коагуляции	Π=C <sub>кр</sub>	моль/дм <sup>3</sup> ; моль/м <sup>3</sup>

Энтропия	S	Дж/ моль К
Константа седиментации	S	-
Площадь	S	м <sup>2</sup>
Площадь одной молекулы	S <sub>0</sub>	м <sup>2</sup>
Удельная поверхность	S <sub>уд</sub>	м <sup>2</sup>
Энергия взаимодействия	U	Дж
Напряжение	U	В
Объем	V	м <sup>3</sup>
Суммарный объем пор	V <sub>0</sub>	м <sup>3</sup>
Парциальный мольный объем	$\bar{v}_i$	м <sup>3</sup>
Скорость седиментации	v	м/с
Заряд иона	Z	-
Сдвиг по выбранному направлению	Δ	м
Толщина адсорбционного слоя	δ	м
Диэлектрическая проницаемость	ε	-
Молярный коэффициент поглощения	ε	-
Электрическая постоянная	ε <sub>0</sub>	Ф/ м
Электрокинетический потенциал	ξ	В
Краевой угол смачивания	θ	-
Время половинной коагуляции	θ	с
Удельная электропроводность	æ	Ом <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup>
Величина, обратная толщине диф.слоя	æ	м <sup>-1</sup>
Вязкость	η	Па с;
Толщина диффузионного слоя	λ	м; нм
Длина волны		м; нм
Число частиц в единице объема (частичная концентрация)	v	
Осмотическое давление	π	Па
Плотность	ρ	г/м <sup>3</sup> ; кг/ м <sup>3</sup>
Поверхностное натяжение	σ	Н/м; Дж/м <sup>2</sup>
Поверхностная плотность заряда	σ	Кл/м <sup>2</sup>
Время	τ	с
Потенциал	φ	В
Потенциал поверхности коллоидной частицы	φ <sub>0</sub>	В
Потенциал поверхности максимального приближения	φ <sub>δ</sub>	В
Угловая скорость	ω	рад/с

### *Основные физические постоянные*

Название	Обозначение	Единица измерения
----------	-------------	-------------------

Универсальная газовая постоянная	R	Дж/м·К
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6.02205 \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	k	$1.38054 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Электрическая постоянная	$\epsilon_0$	$8.8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/ м
Постоянная Фарадея	F	96500 Кл/ моль
Ускорение силы тяжести	g	9.8066 м <sup>2</sup> /с

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **Методические указания**

по выполнению самостоятельной работы  
по дисциплине «Гетерогенные процессы неорганических веществ»  
18.03.01 Химическая технология  
направленность (профиль) Технология неорганических веществ

(ЭЛЕКТРОННЫЙ ДОКУМЕНТ)

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины.....	5
2 План-график выполнения самостоятельной работы.....	6
3 Контрольные точки и виды отчетности по ним.....	7
4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания.....	7
5 Тематический план дисциплины.....	8
6 Вопросы для собеседования.....	9
7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала.....	11
8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов	12
9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции.....	12
10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям.....	13

## Введение

Настоящее пособие разработано на основе:

- Федерального закона от 29 декабря 2012 г. № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»;
- Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (далее ФГОС ВО);
- нормативно-методических документов Минобрнауки России;
- Устава ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»;
- Приказом Минобрнауки России от 06.04.2021 N 245 «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.08.2021 N 64644);
- локальных нормативных актов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

На современном рынке труда конкурентоспособным может стать только квалифицированный работник соответствующего уровня и профиля, компетентный, свободно владеющей своей профессией и ориентированный в смежных областях деятельности, способный к эффективной работе по специальности на уровне мировых стандартов и готовый к постоянному профессиональному росту.

Самостоятельная работа студента направлена на достижение целей подготовки специалистов-профессионалов, активное включение обучаемых в сознательное освоение содержания образования, обеспечение мотивации, творческое овладение основными способами будущей профессиональной деятельности. Чтобы подготовить и обучить такого профессионала, высшим учебным заведениям необходимо скорректировать свой подход к планированию и организации учебно-воспитательной работы. Это в равной степени относится к изменению содержания и характера учебного процесса. В современных реалиях задача преподавателя высшей школы заключается в организации и направлении познавательной деятельности студентов, эффективность которой во многом зависит от их самостоятельной работы. В свою очередь, самостоятельная работа студентов должна представлять собой не просто самоцель, а средство достижения прочных и глубоких знаний, инструмент формирования активности и самостоятельности студентов.

В связи с введением в образовательный процесс новых образовательных стандартов, с уменьшением количества аудиторных занятий по дисциплинам возрастает роль самостоятельной работы студентов. Возникает необходимость оптимизации самостоятельной работы студентов (далее - СРС). Появляется необходимость модернизации технологий обучения, что существенно меняет подходы к учебно-методическому и организационно-техническому обеспечению учебного процесса.

Данная методическая разработка содержит рекомендации по организации, управлению и обеспечению эффективности самостоятельной работы студентов в процессе обучения в целях формирования необходимых компетенций.

Самостоятельная работа студентов является обязательным компонентом учебного процесса для каждого студента и определяется учебным планом. Виды самостоятельной работы студентов определяются при разработке рабочих программ и учебных методических комплексов дисциплин содержанием учебной дисциплины. При определении содержания самостоятельной работы студентов следует учитывать их уровень самостоятельности и требования к уровню самостоятельности выпускников для того, чтобы за период обучения искомый уровень был достигнут. Так, удельный вес самостоятельной работы при обучении в очной форме составляет до 50% от количества аудиторных часов, отведённых на изучение дисциплины, в заочной форме - количество часов, отведенных на освоение дисциплины, увеличивается до 90%.

Самостоятельная работа определяется как индивидуальная или коллективная учебная деятельность, осуществляемая без непосредственного руководства педагога, но по его заданиям и под его контролем.

Самостоятельная работа – это познавательная учебная деятельность, когда последовательность мышления студента, его умственных и практических операций и действий зависит и определяется самим студентом. Самостоятельная работа студентов способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня, что в итоге приводит к развитию навыка самостоятельного планирования и реализации деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение необходимыми компетенциями по своему направлению подготовки, опытом творческой и исследовательской деятельности.

На основании компетентностного подхода к реализации профессиональных образовательных программ, видами заданий для самостоятельной работы являются:

- *для овладения знаниями*: чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы), составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста, работа со словарями и справочниками, ознакомление с нормативными документами, учебно-исследовательская работа, использование аудио- и видеозаписей, компьютерной техники и информационно- телекоммуникационной сети Интернет и др.

- *для закрепления и систематизации знаний*: работа с конспектом лекции, обработка текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы, аудио и видеозаписей), повторная работа над учебным материалом, составление плана, составление таблиц для систематизации учебного материала, ответ на контрольные вопросы, заполнение рабочей тетради, аналитическая обработка текста (аннотирование, рецензирование, реферирование, конспект-анализ и др.), завершение аудиторных практических работ и оформление отчётов по ним, подготовка мультимедиа сообщений/докладов к выступлению на семинаре (конференции), материалов-презентаций, подготовка реферата, составление библиографии, тематических кроссвордов, тестирование и др.

- *для формирования умений*: решение задач и упражнений по образцу, решение вариативных задач, выполнение чертежей, схем, выполнение расчетов (графических работ), решение ситуационных (профессиональных) задач, подготовка к деловым играм, проектирование и моделирование разных видов и компонентов профессиональной деятельности, рефлексивный анализ профессиональных умений с использованием аудио- и видеотехники и др.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

Контроль результатов самостоятельной работы студентов может осуществляться в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия по дисциплине и внеаудиторную самостоятельную работу студентов по дисциплине, может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Самостоятельная работа проводится в виде упражнений при изучении нового материала, упражнений в процессе закрепления и повторения, упражнений проверочных и контрольных работ, а также для самоконтроля.

Для организации самостоятельной работы необходимы следующие условия:

1. готовность студентов к самостоятельному труду;
2. наличие и доступность необходимого учебно-методического и справочного материала;
3. консультационная помощь.

Самостоятельная работа может проходить в лекционном кабинете, компьютерном зале, библиотеке, дома. Самостоятельная работа способствует формированию компетенций, тренирует волю, воспитывает работоспособность, внимание, дисциплину и ответственность.

## 1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины

Дисциплина «Гетерогенные процессы неорганических веществ» относится к дисциплине обязательной части. Она направлена на формирование общепрофессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Наименование компетенций:

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса	ИД-1 ПК-1 анализирует качество сырья и материалов, полуфабрикатов и комплектующих изделий на соответствие требованиям нормативной документации	<p><b>Пороговый уровень</b>  <b>понимает:</b> основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния;  <b>Повышенный уровень</b>  <b>понимает:</b> физико-химические и технологические особенности типовых гетерогенных процессов ТНВ</p>
	ИД-2 ПК-1 осуществляет внедрение новых методов и средств технического контроля	<p><b>Пороговый уровень</b>  <b>умеет:</b> использовать физические законы при анализе и решении проблем профессиональной деятельности;  <b>Повышенный уровень</b>  <b>умеет:</b> устанавливать взаимосвязь выявленных дефектов продукции</p>
	ИД-3 ПК-1 осуществляет проведение испытаний новых и модернизированных образцов продукции	<p><b>Пороговый уровень</b>  <b>применяет:</b> методы определения констант скорости реакций;  <b>Повышенный уровень</b>  <b>применяет:</b> анализ влияния технологических параметров на свойства получаемых материалов; формулировать задания на разработку требований к организации и режимным показателям типовых технологических операций</p>
ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы	ИД-1 ПК-2 осуществляет проведение работ по обработке и анализу научно-технической информации и результатов исследований	<p><b>Пороговый уровень</b>  <b>понимает:</b> основные параметры, с помощью которых возможно регулирование скорости и характера их протекания;  <b>Повышенный уровень</b>  <b>понимает:</b> физико-химические и технологические особенности типовых гетерогенных процессов</p>



		ТНВ: растворения, выпаривания, кристаллизации, разделения суспензий, сушки, гранулирования;
	ИД-2 ПК-2 осуществляет выполнение экспериментов и оформление результатов исследований и разработок	<b>Пороговый уровень</b> <b>умеет:</b> обосновать выбор способов и режима технологических воздействий для превращения исходных компонентов в целевой вид продукции <b>Повышенный уровень</b> <b>умеет:</b> устанавливать взаимосвязь выявленных дефектов продукции с отклонениями технологического режима.
	ИД-3 ПК-2 осуществляет подготовку элементов документации, проектов планов и программ проведения отдельных этапов работ	<b>Пороговый уровень</b> <b>овладел:</b> методами определения констант скорости реакций различных порядков по результатам кинетического эксперимента; <b>Повышенный уровень</b> <b>овладел:</b> методами и способами определения параметров типовых гетерогенных процессов ТНВ и оценки их влияния на показатели качества целевой продукции;

В рамках курса дисциплины «Гетерогенные процессы неорганических веществ» самостоятельная работа студентов находит активное применение и включает в себя различные виды деятельности:

- подготовка к практическим занятиям, в том числе работа с методическими указаниями, средствами массовой информации;
- подготовка к лабораторным, в том числе работа с методическими указаниями;
- подготовка к лекциям, в том числе самостоятельное углубленное изучение теоретического курса по рекомендованной литературе;
- подготовка к промежуточной аттестации.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к лекциям заключается в получении новых знаний, приобретенных при более глубоком изучении литературы по дисциплине.

Задачи:

- доработка и повторение конспектов лекции;
- осмысление содержания лекции, логической структуры, выводов.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к практическим занятиям заключается в углублении, расширении, детализировании знаний, полученных на лекциях в обобщенной форме.

Задачи:

- развить способность применять полученные знания на практике при решении конкретных задач;
- проверить знания студентов, полученные на лекциях и при самостоятельном изучении литературы.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к лабораторным занятиям заключается в активизации познавательной деятельности и приобретении, развитии умений

работы с учебными пособиями, методическими материалами, информационными ресурсами разного рода при подготовке к защите отчета по лабораторной работе.

Задачи:

– экспериментальная проверка формул, расчётов по материалам основных разделов дисциплины;

– ознакомление с методикой и техникой проведения экспериментов, исследований;

– подготовка письменного отчета и устного, выступления по их защите.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к экзамену заключается в повторении и закреплении всего изученного материала.

Задачи:

– научиться анализировать и систематизировать все знания, накопленные при изучении программного материала: данные учебника, записи лекций, заметки, сделанные во время консультаций и практических занятий.

## 2 План-график выполнения самостоятельной работы

Таблица 1 – Виды самостоятельной работы для очной формы обучения

Коды реализуемых компетенций, индикатора(ов)	Вид деятельности студентов	Средства и технологии оценки	Объем часов, в том числе							
			СРС	Контактная работа с преподавателем	Всего					
<b>Очная форма обучения</b>										
<b>5 семестр</b>										
ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1	Подготовка к практическому занятию	Конспект, собеседование	5,13	0,27	5,40					
ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2						Самостоятельное изучение литературы	Конспект, собеседование	161,60	8,51	170,10
						Подготовка к экзамену	Вопросы к экзамену	25,50	1,5	27
<b>Итого за 5 семестр</b>			<b>192,23</b>	<b>10,28</b>	<b>202,50</b>					

## 3 Контрольные точки и виды отчетности по ним

В рамках рейтинговой системы успеваемость студентов по каждой дисциплине оценивается в ходе текущего контроля и промежуточной аттестации.

## 4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания

Компетенция (ии), индикатор (ы)	Уровни сформированности компетенци(ий),			
	Минимальный уровень не достигнут (Неудовлетворительно) 2 балла	Минимальный уровень (удовлетворительно) 3 балла	Средний уровень (хорошо) 4 балла	Высокий уровень (отлично) 5 баллов
<i>Компетенция: ПК-1 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса</i>				

<p><i>Результаты обучения по дисциплине (модулю):</i> Индикатор: ИД-1 ПК-1 анализирует качество сырья и материалов, полуфабрикатов и комплектующих изделий на соответствие требованиям нормативной документации</p>	<p>не понимает основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния;</p>	<p>не в достаточном объеме понимает основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния;</p>	<p>понимает основные закономерности протекания химических процессов и характеристики равновесного состояния;</p>	<p>понимает физико-химические и технологические особенности типовых гетерогенных процессов ТНВ</p>
<p>ИД-2 ПК-1 осуществляет внедрение новых методов и средств технического контроля</p>	<p>не умеет использовать физические законы при анализе и решении проблем профессиональной деятельности;</p>	<p>не в достаточном объеме умеет использовать физические законы при анализе и решении проблем профессиональной деятельности;</p>	<p>умеет использовать физические законы при анализе и решении проблем профессиональной деятельности;</p>	<p>умеет устанавливать взаимосвязь выявленных дефектов продукции</p>
<p>ИД-3 ПК-1 осуществляет проведение испытаний новых и модернизированных образцов продукции</p>	<p>не применяет методы определения констант скорости реакций;</p>	<p>не в достаточном объеме применяет методы определения констант скорости реакций;</p>	<p>применяет методы определения констант скорости реакций;</p>	<p>применяет: анализ влияния технологических параметров на свойства получаемых материалов; формулировать задания на разработку требований к организации и режимным показателям типовых технологических операций</p>
<p><i>Компетенция: ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы</i></p>				
<p><i>Результаты обучения по дисциплине (модулю):</i> Индикатор: ИД-1 ПК-2 осуществляет проведение работ по обработке и анализу научно-технической информации и</p>	<p>не понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы определения;</p>	<p>не в достаточном объеме понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы определения;</p>	<p>понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы определения;</p>	<p>понимает классификацию химической науки и научных исследований; новейшие достижения химической технологии в области адсорбции и</p>

результатов исследований				катализа;
ИД-2 ПК-2 осуществляет выполнение экспериментов и оформление результатов исследований и разработок	не умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	не в достаточном объеме умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	умеет самостоятельно находить необходимую информацию, аргументировано защищать свою позицию применительно к адсорбции и катализу.
ИД-3 ПК-2 осуществляет подготовку элементов документации, проектов планов и программ проведения отдельных этапов работ	не овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	не в достаточном объеме овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	овладел методами литературного, патентного поиска научно-технической информации в области адсорбции и катализа, для изучения отечественного и зарубежного опыта по тематике исследования.

### 5 Тематический план ДИСЦИПЛИНЫ

№	Раздел (тема) дисциплины	Реализуемые компетенции, индикаторы	Контактная работа обучающихся с преподавателем, часов				Самостоятельная работа, часов
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	Групповые консультации	
<b>Очная форма обучения</b>							
5 семестр							
1.	Общие закономерности протекания гетерогенных	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2	3,0	4,5			175,5

	процессов	ИД-3 ПК-2					
2.	Сорбционные гетерогенные процессы	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5	9			
3.	Система «газ-жидкость»	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5	1,5			
4.	Система «газ-твердое»	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5				
5.	Система «жидкость-твердое»	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5	6,0			
6.	Реакторы для гетерогенных процессов	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5				
7.	Температурные режимы гетерогенных процессов	ИД-1 ПК-1 ИД-2 ПК-1 ИД-3 ПК-1 ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	1,5				
	Экзамен					27	
	ИТОГО за 5семестр		13,5	27,0		27	175,5

Приступая к работе, каждый студент должен принимать во внимание следующие положения.

Дисциплина (модуль) построена по тематическому принципу, каждая тема представляет собой логически завершённый раздел.

Лекционный материал посвящён рассмотрению ключевых, базовых положений дисциплины (модуля) и разъяснению учебных заданий, выносимых на самостоятельную работу студентов.

Практические занятия проводятся с целью закрепления усвоенной информации, приобретения навыков ее применения при решении практических задач в соответствующей предметной области.

Лабораторные работы направлены на приобретение опыта практической работы в соответствующей предметной области.

Самостоятельная работа студентов направлена на самостоятельное изучение

дополнительного материала, подготовку к практическим занятиям, а также выполнения всех видов самостоятельной работы.

Для успешного освоения дисциплины, необходимо выполнить все виды самостоятельной работы, используя рекомендуемые источники информации.

## 6. Вопросы к экзамену

1. Влияние температуры на смещение равновесия при проведении обратимой экзотермической реакции.
2. Влияние температуры на смещение равновесия при проведении обратимой эндотермической реакции.
3. Влияние давления на смещение равновесия при проведении обратимой реакции, идущей с увеличением числа молей.
4. Влияние давления на смещение равновесия при проведении обратимой реакции, идущей с уменьшением.
5. Влияние состава реакционной смеси при на смещение равновесия при проведении обратимой реакции.
6. Влияние температуры и давления на скорость необратимой реакции.
7. Влияние температуры на наблюдаемую скорость обратимой экзотермической реакции.
8. Влияние температуры на наблюдаемую скорость обратимой эндотермической реакции.
9. Влияние давления на наблюдаемую скорость обратимой реакции, идущей с увеличением числа молей.
10. Влияние давления на наблюдаемую скорость обратимой реакции, идущей с уменьшением числа молей.
11. Влияние давления на наблюдаемую скорость обратимой реакции, идущей без изменения числа молей.
12. Адсорбция. Промышленные адсорбенты и их характеристики.
13. Пористая структура адсорбентов. Предельный объем сорбционного пространства.
14. Теория адсорбции Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра.
15. Теория адсорбции БЭТ.
16. Физическая и химическая абсорбция. Десорбция.

## 7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала

Самостоятельная работа студента в ходе **лекционных занятий** включает изучение вопросов теории, вынесенных на самостоятельное изучение в соответствии с рабочей программой дисциплины, проработку лекционных материалов для подготовки к контролю знаний на лекционных занятиях (опрос) и подготовку вопросов для обсуждения при консультации с преподавателем.

Работа с лекционным материалом не завершается по окончании лекции. На 2 часа лекции необходимо затратить около часа на работу с конспектом. За это время необходимо перечитать записи, пополнить их данными, которые удалось запомнить из речи преподавателя, но не удалось записать. Работая с конспектом, нужно отметить непонятные вопросы для выяснения которые у преподавателя на консультации. Отдельно следует выделить связанные с темой лекции вопросы, которые преподаватель поручил проработать самостоятельно.

Активно проработанный в течение семестра конспект лекций в дальнейшем служит основой для подготовки к экзамену.

Вопросы для самостоятельного изучения представлены в п. 5.

Самостоятельная работа в ходе **практических работ** включает выполнение заданий к практическим занятиям, в частности решение задач различного уровня сложности. Задачи приведены в методических указаниях к практическим занятиям и фондах оценочных средств.

Зная тему практического занятия, необходимо готовиться к нему заблаговременно. Для эффективной подготовки к практическому занятию необходимо иметь методическое руководство к практическим работам.

Критерии оценивания практических занятий представлены в фонде оценочных средств.

При проверке практического задания, оцениваются: последовательность и рациональность изложения материала; полнота и достаточный объем ответа; научность в оперировании основными понятиями; использование и изучение дополнительных литературных источников.

Самостоятельная работа студентов в ходе выполнения **лабораторного практикума** включает несколько видов работы:

- подготовку к выполнению работы в составе группы;
- оформление отчета о лабораторной работе;
- подготовку к защите отчета о лабораторной работе.

При подготовке к выполнению лабораторной работы студенты должны изучить методические указания к лабораторной работе, обратив внимание на последовательность действий при её выполнении и технику безопасного её проведения. На этом этапе студенты должны четко представлять сущность изучаемых процессов, а также факторы, обеспечивающие получение достоверных данных и организовать работу в группе, распределив между собой обязанности при выполнении работы. Эта подготовка должна быть проведена до начала занятий в лаборатории. Выполнение опыта по мере чтения методички на самом занятии, как правило, провоцирует ошибки в последовательности выполнения эксперимента. Требования к оформлению отчетов о лабораторных работах приведены в методических указаниях к лабораторным работам по дисциплине.

Подготовка к защите отчета о лабораторной работе обеспечивает приобретение и развитие умений работы с учебными пособиями, методическими материалами, информационными ресурсами разного рода. Контрольные вопросы и рекомендуемая литература для подготовки приведены в методических указаниях к лабораторным работам по дисциплине. Критерии оценки при сдаче отчета о лабораторной работе включают:

- наличие отчета о лабораторной работе и соответствие его требованиям по содержанию и оформлению;
- владение основными теоретическими положениями по теме лабораторной работы в соответствии с контрольными вопросами;
- умение анализировать полученные результаты и делать практические выводы.

## **8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов**

Самостоятельная работа является одним из видов учебной деятельности обучающихся, способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Аудиторная самостоятельная работа по учебной дисциплине осуществляется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется по заданию преподавателя без его непосредственного участия.

Виды заданий для внеаудиторной самостоятельной работы, их содержание и характер могут иметь вариативный и дифференцированный характер, учитывать специфику изучаемой учебной дисциплины, индивидуальные особенности обучающегося.

Контроль самостоятельной работы и оценка ее результатов организуется как единство двух форм:

1. самоконтроль и самооценка обучающегося;
2. контроль и оценка со стороны преподавателя.

## **9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции**

В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и

процессов, научные выводы и практические рекомендации, положительный опыт в ораторском искусстве. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

В ходе подготовки к семинарам изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях: журналах, газетах и т.д. При этом учесть рекомендации преподавателя и требования учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем и предусмотренной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар. Готовясь к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. Продумать примеры с целью обеспечения тесной связи изучаемой теории с реальной жизнью. Своевременное и качественное выполнение самостоятельной работы базируется на соблюдении настоящих рекомендаций и изучении рекомендованной литературы. Студент может дополнить список использованной литературы современными источниками, не представленными в списке рекомендованной литературы, и в дальнейшем использовать собственные подготовленные учебные материалы при написании работ.

## **10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям**

Практическое занятие – один из самых эффективных видов учебных занятий, на которых студенты учатся творчески работать, аргументировать и отстаивать свою позицию, правильно и доходчиво излагать свои мысли перед аудиторией. Основное в подготовке и проведении практических занятий – это самостоятельная работа студента над изучением темы. Студент обязан точно знать план занятия либо конкретное задание к нему. На занятии обсуждаются узловые вопросы темы, однако там могут быть и такие, которые не были предметом рассмотрения на лекции. Могут быть и специальные задания к той или иной теме.

Готовиться к практической работе следует заранее. Необходимо внимательно ознакомиться с планом и другими материалами, уяснить вопросы, выносимые на обсуждение. Затем нужно подобрать литературу и другой необходимый, в т.ч. рекомендованный, материал (через библиотеку, учебно-методический кабинет кафедры и др.). Но прежде всего, следует обратиться к своим конспектам лекций и соответствующему разделу учебника. Изучение всех источников должно идти под углом зрения поиска ответов на выносимые на практико-ориентированные занятия вопросы.

Завершающий этап подготовки к занятиям состоит в выполнении индивидуальных заданий.

В случае пропуска занятия студент обязан подготовить материал и отчитаться по нему перед преподавателем в обусловленное время. Может быть предложено отдельным бакалаврам, ввиду их слабой подготовки, более глубоко освоить материал и прийти на индивидуальное собеседование.

Студент не допускается к промежуточной аттестации, если у него есть задолженность по практическим работам.