

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**



**РОБОЧА ПРОГРАМА,
методичні вказівки та індивідуальні завдання
до вивчення дисципліни
«Прикладна термодинаміка та кінетика процесів за спеціалізацією»
для студентів заочної форми навчання
за освітньо-професійною програмою
«Електрометалургія сталі і феросплавів»
підготовки здобувачів вищої освіти
за другим (магістерським) рівнем
зі спеціальності 136 «Металургія»**

Дніпро НМетАУ 2019

УДК 541.1:536 (07)

Робоча програма, методичні вказівки та індивідуальні завдання до вивчення дисципліни «Прикладна термодинаміка та кінетика процесів за спеціалізацією» для студентів заочної форми навчання за освітньо-професійною програмою «Електрометалургія сталі і феросплавів» підготовки здобувачів вищої освіти за другим (магістерським) рівнем зі спеціальності 136 «Металургія» / Укл.: М.І. Гасик, І.В. Дерев'янка, О.В. Жаданос, С.М. Підгорний, – Дніпро: НМетАУ, 2019. – 102 с.

Представлені робочі програми, викладені основні закони фізичної хімії. Дані рекомендації за розрахунками типових завдань, завдання для індивідуальної і контрольної роботи студентів.

Призначена для студентів заочної форми навчання за освітньо-професійною програмою для студентів заочної форми навчання за освітньо-професійною програмою «Електрометалургія сталі і феросплавів» підготовки здобувачів вищої освіти за другим (магістерським) рівнем зі спеціальності 136 «Металургія».

Укладачі: М.І. Гасик, д-р техн. наук, проф.
І.В. Дерев'янка канд. техн. наук, доц.
О.В. Жаданос канд. техн. наук, доц.
С.М. Підгорний, ст. викладач

Відповідальний за випуск М.І. Гасик, д-р техн. наук, проф.

Рецензент Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф. (НМетАУ)

Підписано до друку _____. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. _____. Умов. друк. арк. _____. Тираж 100 пр. Замовлення № _____

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпро-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
Програма навчальної дисципліни «Прикладна термодинаміка та кінетика процесів за спеціалізацією»	14
1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	21
1.1. Первый закон термодинамики.	21
1.1.1. Законы идеальных газов.	21
1.1.2. Формулировки первого закона термодинамики и его применение к термодинамическим процессам.	22
1.1.3. Теплоемкость. Теплота нагревания	24
1.1.4. Решение типовых задач	26
1.1.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	27
1.2. Термохимия. Тепловой эффект реакции.	30
1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия.	32
1.4. Термодинамические потенциалы	33
1.5. Химическое равновесие. Константа равновесия	34
1.6. Решение типовой задачи	35
1.7. Многовариантная задача для контрольных работ	38
2. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ	40
2.1. Идеальные растворы. Законы идеальных растворов	44
2.2. Реальные растворы	49
2.3. Решение типовых задач	50
2.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	53
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ	56
3.1. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы	56
3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем	57
3.3. Решение типовых задач	64
3.4. Многовариантная задача для контрольных работ	68
4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	70
4.1. Адсорбция	70
4.2. Смачивание	74

4.3.Решение типовых задач	75
4.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	79
5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	84
5.1. Скорость химической реакции. Кинетическая классификация и кинетические уравнения	84
5.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации	88
5.3. Кинетика сложных химических реакций	89
5.4. Решение типовых задач	95
5.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы	97
ЛИТЕРАТУРА	102

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение физической химии как науки уходит своими корнями в середину XVIII столетия. Основоположником физической химии можно считать М. В. Ломоносова, но только через сто лет идея плодотворного слияния физики и химии получила признание в трудах многих выдающихся ученых. Огромный вклад в развитие данной области научной деятельности внесли Оствальд, Фарадей, Менделеев, Гиббс, Рауль, Нернст, Аррениус, Коновалов, Вант – Гофф. В Украине первое отделение физической химии было организовано в 1863г. М. М. Бекетовым на базе Харьковского университета.

Знание физической химии дает теоретическую основу для изучения химических процессов в металлургии, химической, пищевой, фармацевтической и многих других отраслях промышленности, открывает возможности изучения путей протекания процессов и их интенсификации.

Данные методические указания содержат 5 основных разделов, материал которых соответствует принятым для студентов металлургических вузов рабочим программам. При составлении методических указаний были использованы материалы наиболее распространенных учебников, задачников, монографий и справочников. Материалы переработаны в соответствии с современной терминологией, обозначениями, единицами измерения физических величин в системе СИ.

В методических указаниях, после изложения теоретических вопросов, представлены решения типовых задач с пояснениями.

При изучении курса студентам рекомендуется следующий порядок. Материал необходимо изучать последовательно, используя рекомендуемую литературу. Содержание и объем дисциплины для каждой специальности определяется учебным планом и программой, в которой учтены особенности курса физической химии применительно к металлургическим специальностям.

Количество контрольных работ, разделов, входящих в работу, определяется специальностью студента. В каждом разделе приведено 30 вариантов заданий. Вариант работы определяет преподаватель или может быть рассчитан по двум последним цифрам студенческого билета.

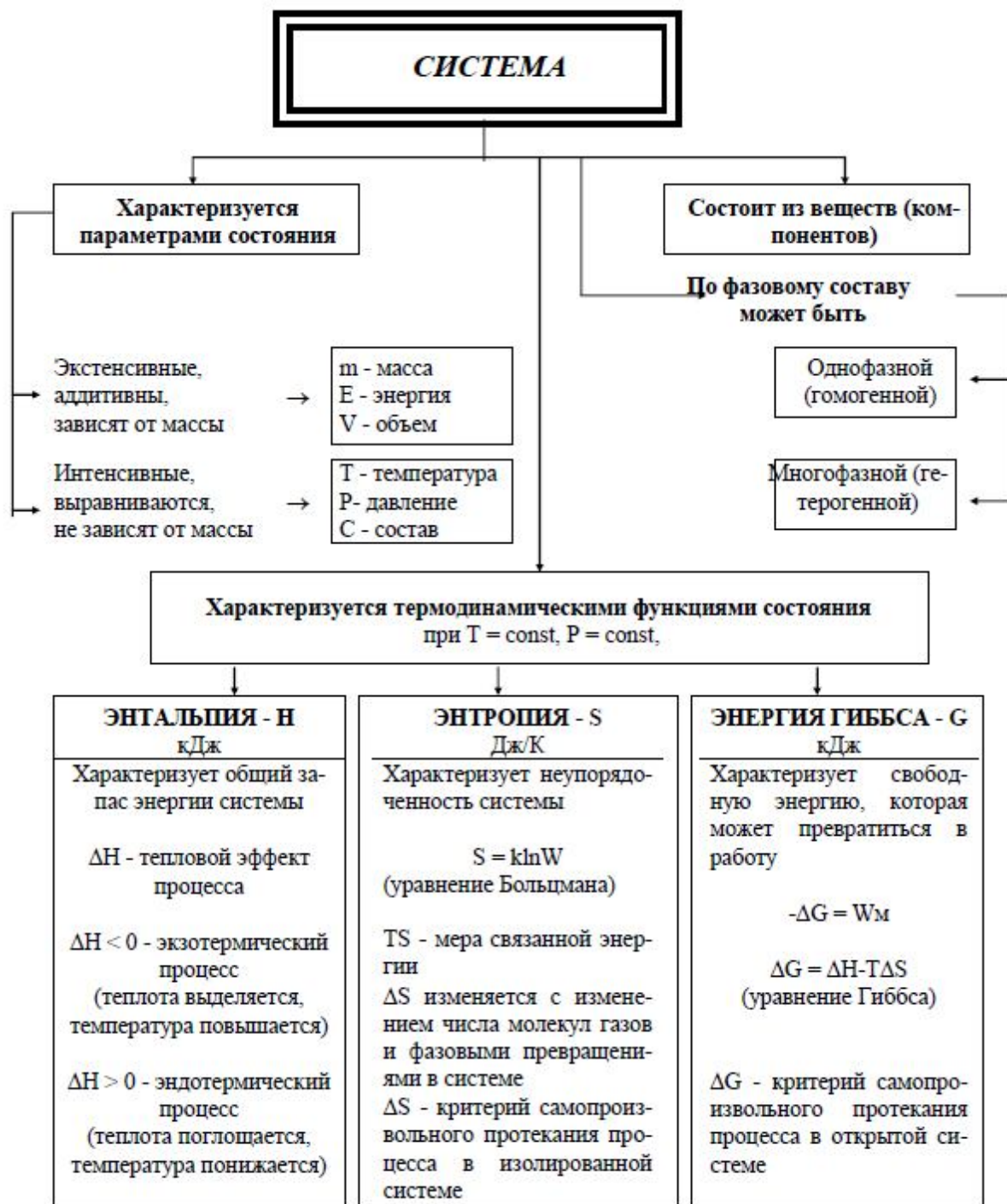


Рисунок - Система і її основні термодинамічні характеристики

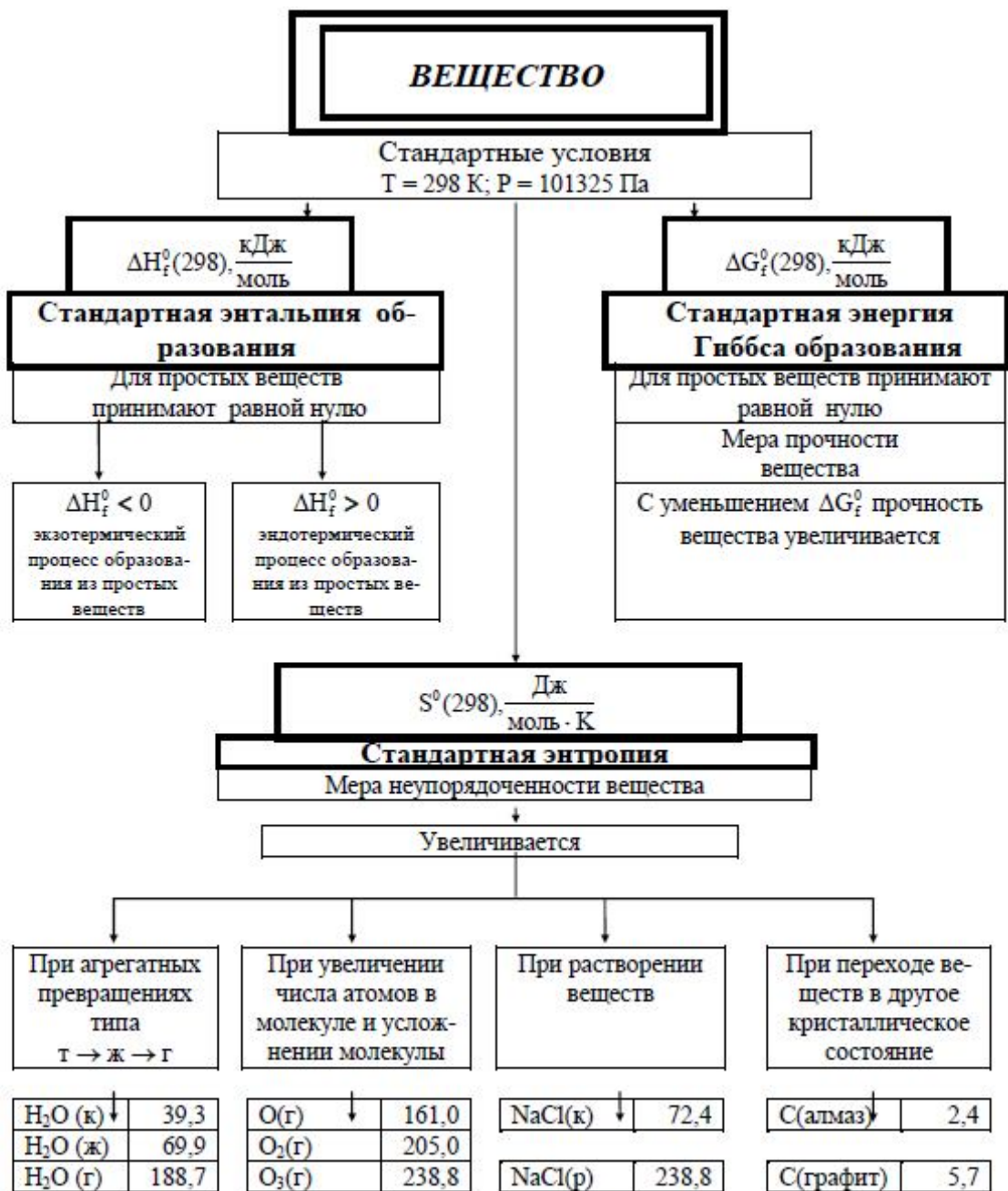


Рисунок - Термодинамические свойства вещества

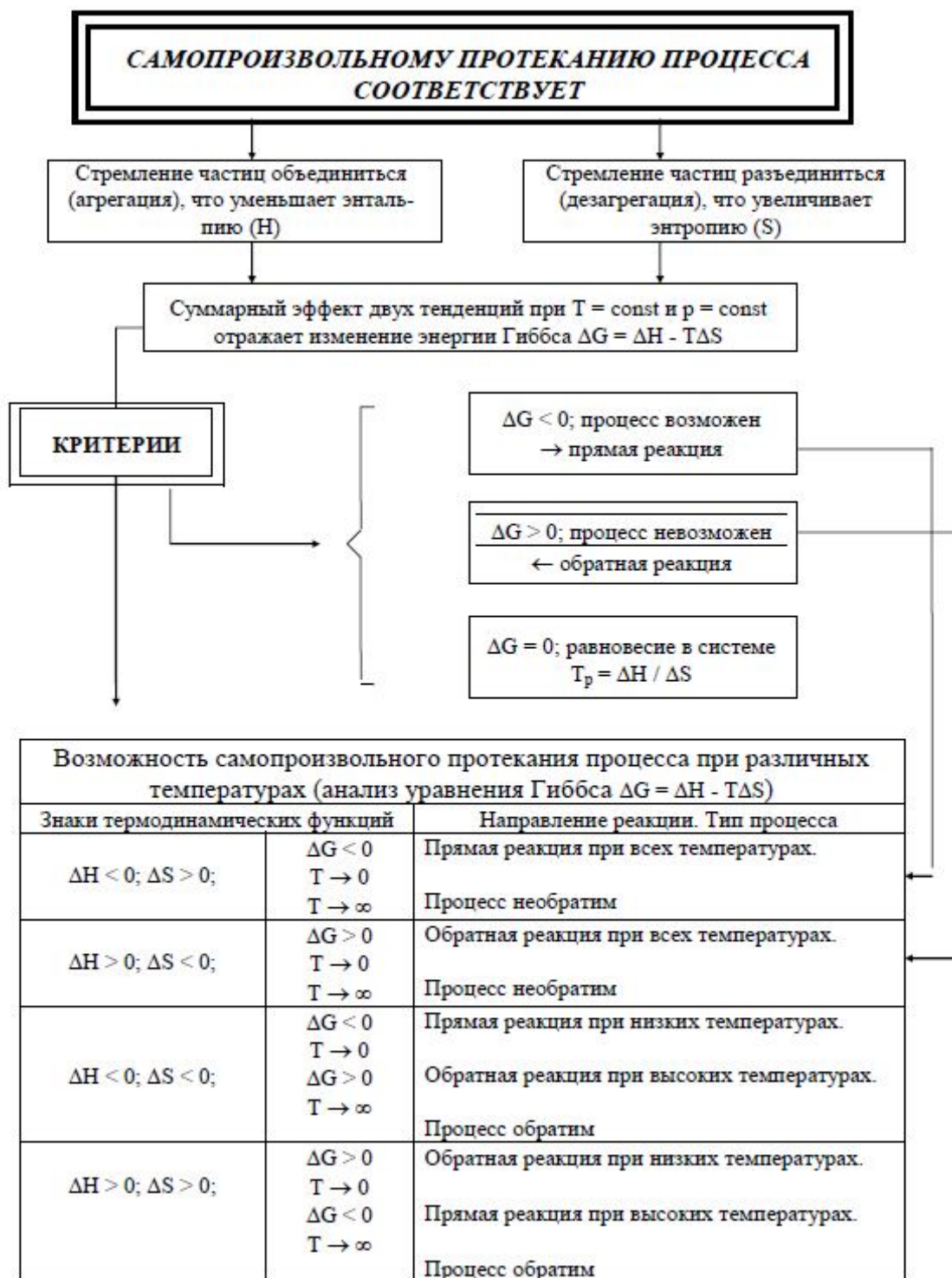


Рисунок - Критерії мимовільного протікання процесу

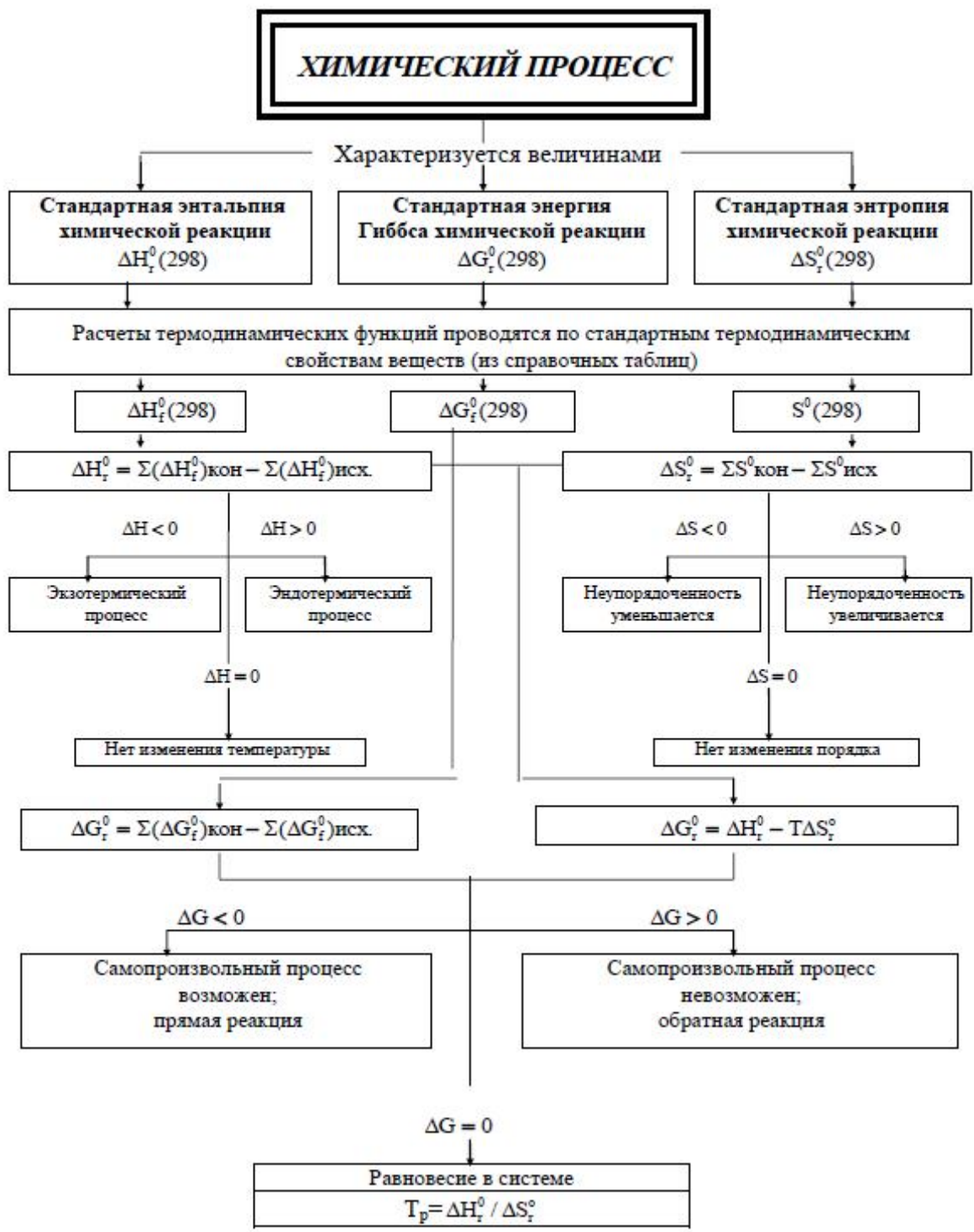
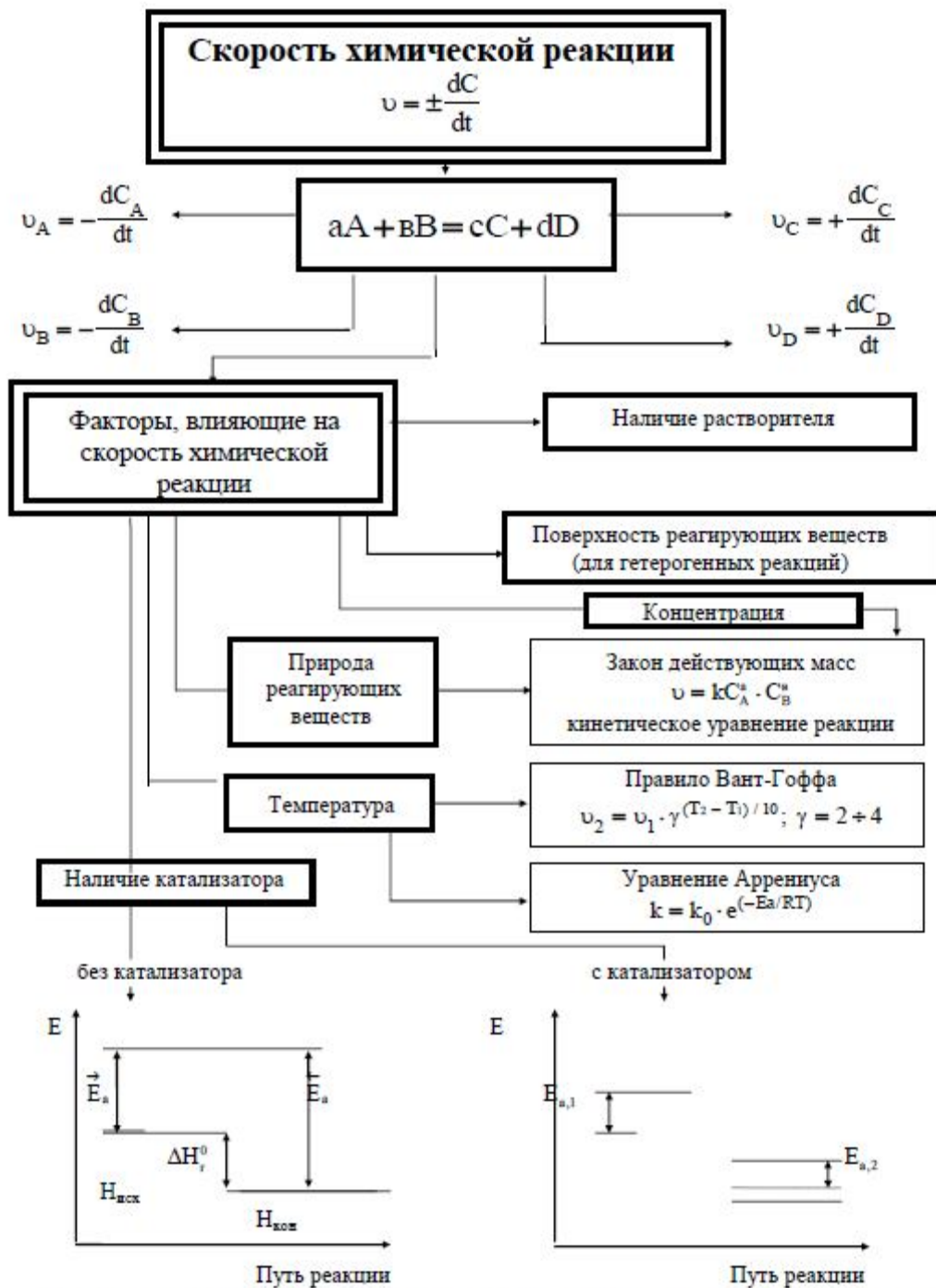


Рисунок - Характеристика процессу по термодинамічних функцій



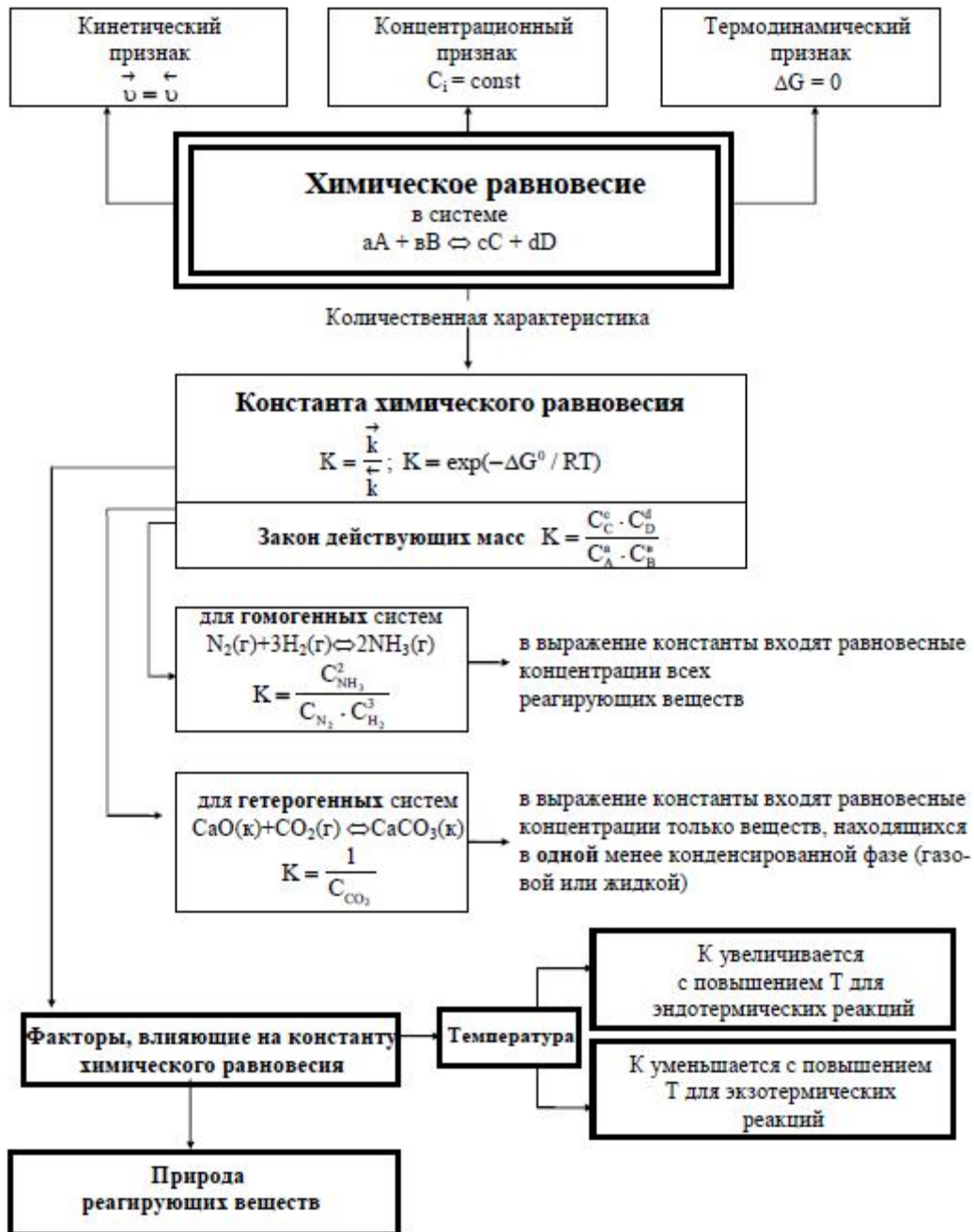
!! $M > 3$ и $n > 3$ не встречаются;
 !! $n = M$ только для простых одностадийных реакций;
 !! Если по уравнению реакции $M > 3$ или $n > 3$, то уравнение не отражает механизм протекания реакции, она сложная многостадийная.

Рисунок - Кінетична класифікація хімічних реакцій



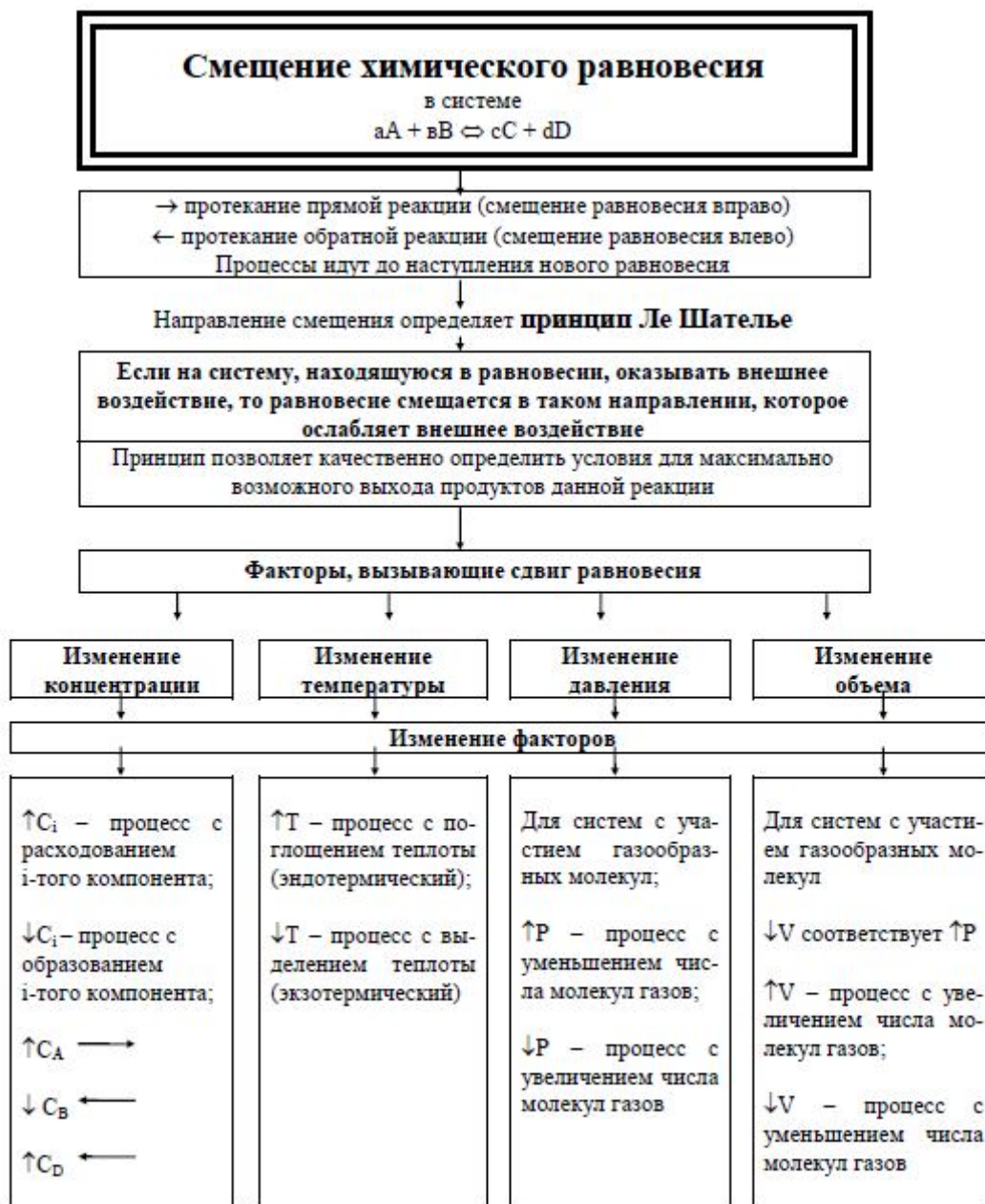
!! Катализатор увеличивает константу скорости k , уменьшает энергию активации E_a , не изменяет энтальпию H , энергию Гиббса G , константу химического равновесия K .

Рисунок - Факторы, що впливають на швидкість реакції



!! При больших константах равновесия практически протекает прямая реакция.

Рисунок - Хімічна рівновага і його характеристика



!! Катализатор не смещает химическое равновесие, не влияет на выход продуктов, но ускоряет наступление равновесия.

Рисунок - Зміщення хімічної рівноваги

ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

Прикладна термодинаміка та кінетика процесів за спеціалізацією

Спеціальність: 8.136 Металургія (МЕ04)

Розподіл навчальних годин (Денна форма навчання)

	Усього	Чверті	
		1	2
Усього годин за навчальним планом, у тому числі:	180	90	90
Аудиторні заняття, з них:	80	40	40
Лекції	48	24	24
Лабораторні роботи	16	8	8
Практичні заняття	16	8	8
Семінарські заняття	0	0	0
Самостійна робота, у тому числі при:	100	50	50
підготовці до аудиторних занять	40	20	20
підготовці до модульних контрольних робіт (екзамену)	18	9	9
виконанні курсових проектів (робіт)	0	0	0
виконанні індивідуальних завдань	0	0	0
опрацюванні розділів програми, які не викладаються на лекціях	42	21	21
Заходи семестрового контролю			підсумкова оцінка, семестрова (екзамен)

Характеристика дисципліни

Навчальна дисципліна "Прикладна термодинаміка та кінетика процесів за спеціалізацією" є вибірковою дисципліною і входить до циклу дисциплін самостійного вибору навчального закладу.

Мета вивчення дисципліни –засвоєння практичних знань визначення термодинамічних характеристик металевих та шлакових розплавів електрометалургійного виробництва феросплавів та сталі.

У результаті вивчення дисципліни студент повинен **знати**: сучасні способи термодинамічних розрахунків; оцінку імовірності металургійних реакцій; термодинамічні характеристики утворення металевої, шлакової і газової фаз в процесах виплавки феросплавів та електросталі;

вміти: скласти рівняння рівноваги реакцій; обчислювати кінетичні характеристики масопереносу; аналізувати можливості хімічної реакції утворення простих або складних речовин; в та електросталі; визначати термодинамічні характеристики систем «метал-шлак».

Критерії успішності – отримання позитивних оцінок при складанні чотирьох залікових модулів та двох екзаменів;

Засоби діагностики успішності навчання – комплект модульних контрольних робіт (модуль 1-4) та комплект екзаменаційних білетів

Зв'язок з іншими дисциплінами –комплект модульних контрольних робіт

(модуль 1-4) та комплект екзаменаційних білетів.

Набуті знання і вміння використовуються при підготовці випускної роботи магістра.

Структура дисципліни

Модуль	Тема лекції (заняття) та обсяг, годин	Шифр змістового модуля	Захід модульного контролю
1	Термодинамічні характеристики системи		
	<u>Лекції</u>		Контрольна робота (тестування)
	1. Визначення характеристичних функцій термодинаміки і хімічної кінетики. Основні задачі прикладної термодинаміки	2	
	2. Формулювання першого та другого законів термодинаміки як характеристики стану системи	2	
	3. Теплоємність речовини та ентропія системи. Третій закон термодинаміки	2	
	4. Термодинамічний аналіз рівноважного стану системи Si-0-C	2	
	<u>Практичні роботи</u>		
	1. Термохімічні розрахунки фазових рівноваг в системі Si-0-C.	4	
	<u>Самостійна робота</u>		
	<i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i>		
1. Основи віскозиметрії шлаків	9		
Підготовка до аудиторних занять	6		
Підготовка до модульного контролю	3		
	Усього: 30		
2	Термодинаміка реакцій відновлення кремнію та активність компонентів системи Fe-Si-0-C		
	<u>Лекції</u>		Контрольна робота (тестування)
	1. Термодинаміка і кінетика електрометалургійних процесів виплавки феросиліцію	2	
	2. Реакція взаємодії SiO ₂ з вуглецем в присутності заліза	2	
	3. Аналіз фазових рівноваг системи CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ при виплавці феросиліцію	2	
	4. Термодинамічна активність компонентів в алюмінієво-кремнієвих сплавах	2	
	<u>Практичні роботи</u>		
1. Розрахунок енергії активації в'язкості в залежності від складу шлаків	4		

	<p><u>Самостійна робота</u> <i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i></p> <p>1. Термодинаміка фазових рівноваг в системі Me(Mn, Cr)-C 9</p> <p>Підготовка до аудиторних занять 6</p> <p>Підготовка до модульного контролю 3</p> <p style="text-align: right;">Усього: 30</p>		
3	<p>Термодинаміка і кінетика електрометалургійних процесів виплавки марганцевих феросплавів</p> <p><u>Лекції</u></p> <p>1. Активність компонентів та фазові рівноваги оксидних систем 2</p> <p>2. Термодинамічні характеристики силікатних розчинів системи MnO-SiO₂ 2</p> <p>3. Кінетика процесів агломерації марганцевих концентратів 2</p> <p>4. Процеси термічної дисоціації оксидів марганцю 2</p> <p><u>Лабораторні роботи</u></p> <p>1. Кінетика реакції дисоціації карбонатної марганцевої руди 4</p> <p>2. Кінетика відновлювальних реакцій концентрату оксидної марганцевої руди 4</p> <p><u>Самостійна робота</u> <i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i></p> <p>1. Кінетичні характеристики реакцій масопереносу при виробництві ферохрому методом змішування 3</p> <p>Підготовка до аудиторних занять 8</p> <p>Підготовка до модульного контролю 3</p> <p style="text-align: right;">Усього: 30</p>		Контрольна робота (тестування)
4	<p>Теорія розчинів шлакових і металічних систем</p> <p><u>Лекції</u></p> <p>1. Характеристичні функції стану системи 4</p> <p>2. Окислювальне рафінування електроосталі 4</p> <p><u>Практичні роботи</u></p> <p>1. Розрахунок розкислювальної здатності елементів з використанням параметрів взаємодії Вагнера. 4</p> <p><u>Самостійна робота</u> <i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i></p>		Екзамен

	1. Техніка визначення поверхневого натягу 9 Підготовка до аудиторних занять 6 Підготовка та складання екзамену 3 Усього: 30		
5	Теорія і практика розкислення та десульфурації металу		
	<u>Лекції</u> 1. Кисень у рідкому металі 4 2. Сульфідна ємність шлакових систем 4 <u>Практичні роботи</u> 1. Розрахунок розчинності газів у складнолегованій сталі 4 <u>Самостійна робота</u> <i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i> 1. Експериментальні методи вимірювань в газовій фазі 9 Підготовка до аудиторних занять 6 Підготовка та складання екзамену 3 Усього: 30		Екзамен
6	Кінетика рафінувальних процесів впродовж позапічної обробці сталі		
	<u>Лекції</u> 1. Дегазація сталі продуванням рідкого металу в ковші аргонном 4 2. Зневуглювання розкисленого металу у вакуумі 4 <u>Лабораторні роботи</u> 1. Кінетика відновлення FeO з шлакових розплавів 4 2. Електрохімічні методи визначення кисню в металевому розплаві 4 <u>Самостійна робота</u> <i>Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях</i> 1. Загальні положення термоелектричних процесів 3 Підготовка до аудиторних занять 8 Підготовка та складання екзамену 3 Усього: 30		Екзамен

Зміст дисципліни

Лекційний курс

№№ з/п	Назва розділу/теми та її зміст	Тривалість (годин)
1	Визначення характеристичних функцій термодинаміки і хімічної кінетики. Основні задачі прикладної термодинаміки Внутрішня енергія системи. Термодинамічні характеристики відкритої та ізольованої системи. Кінетика перебігу високотемпературних реакцій.	2
2	Формулювання першого та другого законів термодинаміки як характеристики стану системи Напрямок хімічної реакції. Термохімія процесу. Закон Гесса. Стан рівноваги систем.	2
3	Теплоємність речовини та ентропія системи. Третій закон термодинаміки Термодинамічне обґрунтування напрямку реакції	2
4	Термодинамічний аналіз рівноважного стану системи Si-0-C Фізико-хімічна спорідненість елементів до кисню. Особливості реакцій в системах C-O, C-Og, SI-0, SI-O2. Рівноважний стан системи Si-O-C при виробництві карбїду кремнію і кристалічного кремнію.	2
5	Термодинаміка і кінетика електрометалургійних процесів виплавки феросиліцію Термодинамічний аналіз реакцій відновлення кремнію з кремнезему вуглецево-термічним способом. Процеси рафінування кремнію способами зонної і безтигельної плавки.	2
6	Реакція взаємодії SiO2 з вуглецем в присутності заліза Термодинаміка реакцій і активність компонентів в системі Fe-0-Si-C. Термодинамічні характеристики силіцидів. Взаємозалежність вмісту вуглецю і кремнію.	2
7	Аналіз фазових рівноваг системи Ca0-Al2O3-SiO2 при виплавці феросиліцію Термодинаміка реакцій відновлення неконтрольованих елементів Al, Ca. Вплив домішок Ca і Al на розсіпання феросиліцію. Засоби рафінування феросиліцію.	2
8	Термодинамічна активність компонентів в алюмінієво-кремнієвих сплавах Електротермічні процеси виплавки алюмінієво- кремнієвих сплавів. Термодинамічні характеристики реакцій відновлення Al2O3 і SiO2 вуглецем.	2
9	Активність компонентів та фазові рівноваги оксидних систем Термодинамічні умови та кінетика реакцій прямого та опосередкованого відновлення оксидів марганцю.	2
10	Термодинамічні характеристики силікатних розчинів системи MnO-SiOg Фазові рівноваги складових системи MnO-SiOg	2
11	Кінетика процесів агломерації марганцевих концентратів Характеристики твердофазної взаємодії вуглецю з марганцевим концентратом. Процеси утворення легкоплавких фаз.	2
12	Процеси термічної дисоціації оксидів марганцю Термодинамічна стійкість оксидів MnхOу. Конденсатний і газовий	2

	характер дисоціації оксидів марганцю. Парціальний тиск кисню в якості показника стійкості оксидів Mn_xO_y .	
13	Характеристичні функції стану системи Розчини (ідеальний, нескінченно розбавлений, досконалий). Активність компонента. Коефіцієнт активності. Параметри взаємодії компонентів розчину.	4
14	Окислювальне рафінування електроосталі Зневуглецювання розплаву. Термодинаміка і кінетика реакції окислення вуглецю. Дефосфорація металу вапняно-силікатними та вапняно-залізистими шлаками.	4
15	Кисень у рідкому металі Розкислювальна здатність елементів. Окисненість шлаку. Дифузійне розкислення. Формування неметалевих включень	4
16	Сульфідна ємність шлакових систем Дифузійний механізм десульфурації металу. Термодинамічні передумови формування сульфідних фаз.	4
17	Дегазація сталі продуванням рідкого металу в ковші аргоном Розкислювальна здатність шлаків. Кінетичні характеристики переходу сірки з металу в шлак.	4
18	Зневуглювання розкисленого металу у вакуумі Видалення водню при зневуглецюванні металу. Вплив футеровки на розкислення металу вуглецем. Кінетична характеристика процесу випарування домішки.	4

Лабораторні заняття

№№ з/п	Тема заняття та її зміст	Тривалість (годин)
1	Кінетика реакції дисоціації карбонатної марганцевої руди Кінетика реакції дисоціації карбонатної марганцевої руди	4
2	Кінетика відновлювальних реакцій концентрату оксидної марганцевої руди Кінетика відновлювальних реакцій концентрату оксидної марганцевої руди	4
3	Кінетика відновлення FeO з шлакових розплавів Кінетика відновлення FeO з шлакових розплавів	4
4	Електрохімічні методи визначення кисню в металевому розплаві Електрохімічні методи визначення кисню в металевому розплаві	4

Практичні заняття

№№ з/п	Тема заняття та її зміст	Тривалість (годин)
1	Термохімічні розрахунки фазових рівноваг в системі Si-0-C. Термохімічні розрахунки фазових рівноваг в системі Si-0-C.	4
2	Розрахунок енергії активації в'язкості в залежності від складу шлаків Розрахунок енергії активації в'язкості в залежності від складу шлаків	4
3	Розрахунок розкислювальної здатності елементів з використанням параметрів взаємодії Вагнера. Розрахунок розкислювальної здатності елементів з використанням	4

	параметрів взаємодії Вагнера.	
4	Розрахунок розчинності газів у складнолегованій сталі Розрахунок розчинності газів у складнолегованій сталі	4

Опрацювання розділів програми, які не викладаються на лекціях

№№ з/п	Назва теми та її зміст	Тривалість (годин)
1	Основи віскозиметрії шлаків Основи віскозиметрії шлаків	9
2	Термодинаміка фазових рівноваг в системі Me(Мп, Сг)-С Термодинаміка фазових рівноваг в системі Me(Мп, Сг)-С	9
3	Кінетичні характеристики реакцій масопереносу при виробництві ферохрому методом змішування Кінетичні характеристики реакцій масопереносу при виробництві ферохрому методом змішування	3
4	Техніка визначення поверхневого натягу Техніка визначення поверхневого натягу	9
5	Експериментальні методи вимірювань в газовій фазі Експериментальні методи вимірювань в газовій фазі	9
6	Загальні положення термоелектричних процесів Загальні положення термоелектричних процесів	3

1. Химическая термодинамика

Одним из основополагающих разделов физической химии является химическая термодинамика. С помощью законов термодинамики можно по известным или опытным данным энергетических эффектов, сопровождающих химические взаимодействия, рассчитать основные термодинамические потенциалы этих процессов. А из полученных величин потенциалов сделать инженерные выводы о типе реакции, о возможном направлении её протекания, о выходе продуктов реакции и т. д. Для успешного решения этих задач необходимо освоить основные понятия физической химии и её законы.

1.1. Первый закон термодинамики

1.1.1. Законы идеальных газов

Считается, что идеальный газ должен обязательно удовлетворять следующим требованиям: взаимодействие между отдельными атомами идеального газа полностью отсутствует и размеры атомов такого газа равны нулю.

Закон Бойля – Мариотта

При постоянной температуре произведение объёма газа на его давление – величина постоянная

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \dots = P_n V_n. \quad (1.1)$$

Закон Гей – Люссака

При постоянном давлении объёмы данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V_n}{T_n}. \quad (1.2)$$

Закон Шарля

При постоянном объёме давления данного количества газа прямо пропорциональны абсолютным температурам

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n}{T_n}. \quad (1.3)$$

Объединенное уравнение закона идеального газа имеет вид

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{P_n V_n}{T_n}. \quad (1.4)$$

Уравнение Менделеева – Клапейрона

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad (1.5)$$

где m - масса данного газа, г; M - молекулярная масса газа, г/моль; n - число молей газа, моль; R - газовая постоянная (в системе СИ $R=8,314$ Дж / моль · К).

Закон Авогадро

В равных объёмах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул

$$\left(\frac{V_1}{V_2} \right)_{P,T} = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_{P,T}. \quad (1.6)$$

Очень важны следствия из этого закона.

1. При нормальных условиях ($T = 273\text{К}$, $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{Па}$) 1 моль любого газа занимает объём 22,415 л ;
2. 1 моль любого вещества (не обязательно газа) содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро – N_A).

Закон Дальтона

Если в ограниченном пространстве объёма V смешать несколько идеальных газов, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, называемое парциальным давлением, такое по величине, как если бы этот газ один занимал весь объём V . Общее наблюдаемое давление будет равно сумме парциальных давлений каждого газа смеси.

$$P_{\text{общ.}} = P_A + P_B + \dots + P_i, \quad (1.7)$$

где P_A, P_B, \dots, P_i - парциальные давления каждого газа смеси.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i} P_{\text{общ.}}. \quad (1.8)$$

1.1.2. Формулировки первого закона термодинамики и его применение к термодинамическим процессам

Многочисленными опытами было установлено, что различные виды энергии переходят друг в друга в эквивалентных количествах. В результате обобщения этих исследований был открыт и сформулирован закон сохранения энергии, являющийся одним из важнейших всеобщих законов природы.

1. В замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна.
2. Вечный двигатель первого рода невозможен.
3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего. Разные формы энергии превращаются друг в друга в эквивалентных соотношениях.
4. В любом процессе изменение внутренней энергии ($\Delta U = U_2 - U_1$) системы равняется количеству сообщенной системе теплоты (Q) минус количество работы (W), которую выполнила система.

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.9)$$

Основные формулы для расчетов термодинамических функций обратимых процессов в зависимости от условий ведения процесса

1. Изохорный процесс ($V - \text{const}$)

$$\Delta U = Q_v, \text{ так как } W_v = 0; \quad (1.10)$$

$$Q_v = n\bar{C}_v(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_v T_1}{P_1}(P_2 - P_1). \quad (1.11)$$

2. Изобарный процесс ($P - \text{const}$)

$$\Delta U = Q_p - W_p; \quad (1.12)$$

$$Q_p = n\bar{C}_p(T_2 - T_1) = \frac{n\bar{C}_p T_1}{V_1}(V_2 - V_1); \quad (1.13)$$

$$W_{\text{об.}} = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = \Delta nRT; \quad (1.14)$$

$$\Delta H = Q_p; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.15)$$

3. Изотермический процесс ($T - \text{const}$)

$$\Delta U_T = 0; \quad (1.16)$$

$$Q_T = W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (1.17)$$

4. Адиабатный процесс ($Q = 0$)

$$\Delta U_{\text{ад.}} = -W_{\text{ад.}}; \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} W_{\text{ад.}} &= \frac{1}{\gamma - 1}(P_1 V_1 - P_2 V_2) = n\bar{C}_v(T_1 - T_2) = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right] = \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \right) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_1 - T_2). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Для идеальных газов $\bar{C} = C$, коэффициент Пуассона $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

1.1.3. Теплоёмкость. Теплота нагревания

Теплоёмкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на 1 К.

В зависимости от единицы массы вещества различают

- молярную теплоёмкость C , Дж/моль·К;
- удельную теплоёмкость $C_{уд.}$, Дж/г·К.

Удельная теплоёмкость связана с молярной теплоёмкостью соотношением

$$C_{уд.} = \frac{C}{M}. \quad (1.20)$$

В зависимости от условий ведения процесса различают

- изохорную теплоёмкость C_v ($V = \text{const}$);
- изобарную теплоёмкость C_p ($P = \text{const}$).

Для газов $C_p = C_v + R$. (1.21)

Для жидких и твердых веществ $C_p \approx C_v$. (1.22)

На практике, кроме истинной теплоёмкости $C = \frac{\delta Q}{dT}$, часто используют среднюю теплоёмкость $\bar{C}_{T_1+T_2}$ - это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества от T_1 до T_2 .

$$\bar{C}_{T_1+T_2} = \frac{Q_{T_1+T_2}}{T_2 - T_1}. \quad (1.23)$$

Теплота нагревания – это количество теплоты, необходимое для нагревания данной массы вещества от T_1 до T_2 при $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

Методы расчета теплоёмкости и теплоты нагревания

1. Для идеальных газов истинная изохорная теплоёмкость

- одноатомных $C_v = \frac{3}{2}R$; (1.24)

- двухатомных $C_v = \frac{5}{2}R$; (1.25)

- трехатомных $C_v = 3R$. (1.26)

2. Истинная молярная изобарная теплоёмкость

$$C_p = a + bT + cT^2 + c^1T^{-2}, \quad (1.27)$$

где a, b, c, c^1 - величины, постоянные для каждого вещества, определённые опытным путём и справедливые в определённом интервале температур, не зависят от температуры, а зависят от природы и агрегатного состояния веществ.

3. Средняя молярная изобарная теплоёмкость

$$\bar{C}_{p, T_1 \div T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_2 \cdot T_1 + T_1^2) + \frac{c^1}{T_2 \cdot T_1}, \quad (1.28)$$

$$\bar{C}_{p, T_1 \div T_2} = \frac{(H_{T_2}^{\circ} - H_0^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_0^{\circ})}{T_2 - T_1}, \quad (1.29)$$

где $(H_T^{\circ} - H_0^{\circ})$ - теплосодержание веществ.

4. Молярная теплоёмкость смеси веществ

$$C = \frac{C_1 \cdot \%n_1 + C_2 \cdot \%n_2 + \dots + C_i \cdot \%n_i}{100}, \quad (1.30)$$

где $\%n_1, \%n_2, \dots, \%n_i$ - число молей каждого вещества; C_1, C_2, \dots, C_i - молярная теплоёмкость, Дж/моль·К.

5. Удельная теплоёмкость смеси веществ

$$C_{уд.} = \frac{C_{уд.1} \cdot w_1 + C_{уд.2} \cdot w_2 + \dots + C_{уд.i} \cdot w_i}{100}, \quad (1.31)$$

где w_1, w_2, \dots, w_i - массовая доля в процентах каждого вещества; $C_{уд.1}, C_{уд.2}, \dots, C_{уд.i}$ - удельная теплоёмкость веществ, Дж/г·К.

6. Теплота нагревания 1 моля вещества

$$Q_{p, T_1 \div T_2} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}. \quad (1.32)$$

$$Q_{p, T_1 \div T_2} = (H_{T_2}^{\circ} - H_0^{\circ}) - (H_{T_1}^{\circ} - H_0^{\circ}). \quad (1.33)$$

7. Теплота нагревания смеси веществ

$$Q_{p, T_1 \div T_2, \text{смеси}} = n_1 \cdot Q_1 + n_2 \cdot Q_2 + \dots + n_i \cdot Q_i, \quad (1.34)$$

где n_1, n_2, \dots, n_i - количество моль вещества.

8. Теплота нагревания вещества с учетом фазового превращения

$$Q_{p, T_1 \div T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + Q_{ф.п.} \quad (1.35)$$

1.1.4. Решение типовых задач

Задача 1. Смесь водорода с азотом при 27°C находится в сосуде ёмкостью 10 л под давлением $2,5 \cdot 10^5$ Па. Определите парциальное давление азота в данной смеси и количество молей азота в смеси, если количество водорода равно 0,8 моль.

Решение. По уравнению Менделеева – Клапейрона (1.5) определяем парциальное давление водорода

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} RT}{V} = \frac{0,8 \cdot 8,31 \cdot 300}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,994 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Парциальное давление азота из известного общего и парциального давления водорода по уравнению Дальтона будет равно

$$P_{N_2} = P_{\text{общ.}} - P_{H_2} = 2,5 \cdot 10^5 - 1,994 \cdot 10^5 = 0,506 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Тогда количество молей азота

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V}{RT} = \frac{0,506 \cdot 10^5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 300} = 0,203 \text{ моль.}$$

Задача 2. 10 кг водорода, взятого при $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 300$ К, сжимают изотермически до объёма 1 м³. Определите теплоту, работу процесса и конечное давление в системе.

Решение. Начальный объём водорода определим по уравнению Менделеева – Клапейрона (1.5)

$$V_1 = \frac{mRT_1}{P_1 M} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 123,87 \text{ м}^3.$$

Конечное давление находим по уравнению Бойля – Мариотта (1.1)

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 123,87}{1} = 1,25 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Теплоту и работу изотермического процесса рассчитаем по уравнению (1.17)

$$Q_T = W_T = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{10 \cdot 8,31 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{123,87} = -60020 \text{ кДж.}$$

Задача 3. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 5кг железа, которое имеет начальную температуру 300 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15,5 кДж/моль.

Решение. Теплота нагревания 1 моля вещества с учетом фазового

превращения рассчитывается по уравнению (1.35)

$$Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT + Q_{\text{ф.п.}}$$

После математических преобразований и с учетом данного количества железа в молях уравнение приобретает вид

$$Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} = \frac{m}{M} \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{c^1(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} + Q_{\text{ф.п.}} \right],$$

где a, b, c, c^1 - температурные коэффициенты, которые берем из таблицы термодинамических характеристик веществ; для железа $a = 17,50$ Дж/моль·К; $b = 24,78 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К²; $c = c^1 = 0$.

$$\begin{aligned} Q_{p, T_1 \rightarrow T_2} &= \frac{5 \cdot 10^3}{56} \left[17,50(1812 - 300) + \frac{24,78 \cdot 10^{-3}}{2}(1812^2 - 300^2) + 15500 \right] = \\ &= 2,85 \cdot 10^7 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

1.1.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Атомные теплоёмкости железа, никеля, марганца и углерода при 298К соответственно равны 25,0; 26,1; 26,3 и 8,54 Дж/моль·К. Определите удельную теплоёмкость стали, содержащей 0,6% углерода, 25% никеля и 5% марганца, приняв, что теплоёмкость стали является аддитивной функцией состава.
2. Рассчитайте среднюю удельную изохорную теплоёмкость водорода в интервале температур от 300 до 1200К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.
3. Найдите значение средней мольной теплоёмкости водорода при постоянном давлении в интервале температур от 300 до 500 К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.
4. Среднее значение мольной теплоёмкости метана при постоянном объёме выражается уравнением

$$\bar{C}_v = 6,01 + 37,33 \cdot 10^{-3} T - 5,71 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

Найдите значение истинной мольной изобарной теплоёмкости метана при 600 К.

5. Рассчитайте количество тепла, необходимого для нагревания 40м^3 газа от

300 до 600 К. Состав газа: азота – 65%; кислорода – 30%; углекислого газа – 5%. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ для газов возьмите из таблицы 1.3.

6. Определите среднюю мольную теплоёмкость углекислого газа при постоянном объёме в интервале температур от 300 до 1000К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

7. Определите работу, необходимую для изотермического сжатия 2 кг водорода при температуре 298К от давления $1,013 \cdot 10^5$ Па до $1,013 \cdot 10^6$ Па.

8. Определите работу адиабатического расширения 5молей водорода от 20 до 200 литров. Начальная температура газа 300К. Мольная изобарная теплоёмкость водорода равна 28,83 Дж/моль·К.

9. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы при испарении 14,4кг воды, имеющей температуру 300 К. Теплота испарения воды равна 40842 Дж/моль. Объёмом жидкости по сравнению с объёмом пара пренебречь.

10. 100 литров углекислого газа находятся при температуре 298 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объём равный 2м^3 . Определите теплоту и работу процесса, если средняя мольная изохорная теплоёмкость газа равна 29,0 Дж/моль·К.

11. Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии при нагревании от 300 до 500 К системы, состоящей из 2 молей водорода и 3 молей азота. Коэффициенты уравнения теплоёмкости как функции температуры для газов возьмите в таблице 1.3.

12. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы при испарении 3,6 кг воды при 300К. Теплота испарения воды равна 40842 Дж/моль. Объёмом жидкости по сравнению с объёмом пара пренебречь.

13. Найдите количество тепла, необходимого для плавления 8 кг железа, имеющего температуру 298К. Температура плавления железа 1812К, теплота плавления 15500 Дж/моль. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

14. Вычислите количество тепла, необходимого для нагревания смеси веществ от 300 до 500 К. Смесь имеет состав: 40% Fe_2O_3 и 60% FeO (по массе). Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ для веществ возьмите из таблицы 1.3.

15. Найдите количество тепла, уносимого 10м^3 дымового газа, имеющего

температуру 500К при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, если температура окружающей среды 300 К. Состав дымового газа (по объёму) CO_2 – 10%, H_2 – 10%, $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ – 15%, N_2 – 65%. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ для каждого газа возьмите из таблицы 1.3.

16. Рассчитайте количество тепла, необходимого для плавления 1кг алюминия, имеющего температуру 298К. Температура плавления алюминия 931,5 К. Теплота плавления 387 Дж/г. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

17. Определите работу расширения 2,58 кг воздуха при нагревании от 273 до 576 К при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Плотность воздуха 1,29 кг/м³.

18. В резервуаре ёмкостью 2 м³ при 300 К и давлении $0,5 \cdot 10^5$ Па содержится метан. Рассчитайте, какое количество тепла необходимо сообщить газу, чтобы его давление стало равным $2 \cdot 10^5$ Па. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

19. Найдите изменение внутренней энергии системы, если газ, расширяясь при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па от 5 до 25 литров, поглощает 1000 Дж тепла.

20. Вычислите работу сжатия и конечное давление 28 кг азота, взятого при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и сжимающегося изотермически при $T = 400$ К до объёма 6,56 м³.

21. 30 м³ газа сжимают адиабатически от $1,013 \cdot 10^5$ Па до $2,279 \cdot 10^5$ Па. Определите работу сжатия и конечный объём газа, если $\gamma = 2$.

22. Смешали 2 г водорода и 16 г кислорода. Их удельные изобарные теплоёмкости равны 14,3 и 0,91 Дж/г·К соответственно. Рассчитайте потерю тепла при охлаждении смеси на 50⁰ при постоянном объёме.

23. 20 м³ газа сжимают изотермически при $T = 298$ К от $1,013 \cdot 10^5$ Па до $1,013 \cdot 10^6$ Па. Найдите работу сжатия и конечный объём газа.

24. При 300 К газ изотермически расширяется от 2 до 10 м³, поглощая $4,014 \cdot 10^5$ Дж тепла. Вычислите число молей газа, участвующих в реакции.

25. Определите работу испарения 1,8кг воды при нормальной температуре кипения. Объёмом жидкости по сравнению с объёмом пара пренебречь.

26. Вычислите количество тепла, необходимого для нагревания 100 кг FeO от 300 до 1000 К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

27. Рассчитайте изменение внутренней энергии системы при испарении 7,2 кг воды при 300 К. Теплота испарения воды равна 40842 Дж/моль. Объёмом

жидкости по сравнению с объёмом пара пренебречь.

28. Найдите количество тепла, необходимого для плавления 11,2 кг железа, имеющего температуру 300 К. Температура плавления железа 1812 К, теплота плавления 15500 Дж/моль. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ возьмите из таблицы 1.3.

29. Вычислите работу сжатия и конечное давление 14 кг азота, взятого при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, и сжимающегося изотермически при $T = 350$ К до объёма $3,28$ м³.

30. Определите работу адиабатического расширения 10 молей кислорода от 20 до 100 литров. Начальная температура газа 300 К. Средняя мольная изобарная теплоёмкость кислорода равна $29,37$ Дж/моль·К.

1.2. Термохимия. Тепловой эффект реакций

Тепловой эффект реакции – это изменение энтальпии (ΔH) или внутренней энергии (ΔU) химической системы, рассчитанное на стехиометрические количества реагирующих веществ.

Различают изобарный - ΔH (при $P, T = \text{const}$) и изохорный - ΔU (при $V, T = \text{const}$) тепловые эффекты.

Если $\Delta H < 0$ - реакция экзотермическая, т.е. система теряет энергию. Если $\Delta H > 0$ - реакция эндотермическая, т.е. система поглощает энергию из внешней среды.

Стандартный тепловой эффект реакции – это тепловой эффект реакции при условии $T = 298\text{K}$ и $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па, величина справочная. Размерность - кДж/моль.

Термохимия базируется на двух законах: Гесса и Кирхгофа.

Закон Гесса

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы.

Закон Гесса справедлив при условии, что давление или объём системы при процессе остаются постоянными. При этом система не производит ни какой работы, кроме работы расширения.

Исходя из закона Гесса стандартный тепловой эффект реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ прод.} - \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ исх.}, \quad (1.36)$$

где $\Delta H_{298}^{\circ} f_{\text{прод.}}$, $\Delta H_{298}^{\circ} f_{\text{исх.}}$ - соответственно стандартные тепловые эффекты образования продуктов и исходных веществ реакции, кДж/моль;
 n_i - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

Закон Кирхгофа

Истинный температурный коэффициент изобарного теплового эффекта равен изменению мольной изобарной теплоёмкости веществ в ходе реакции.

Для изобарного процесса математическое выражение закона Кирхгофа имеет вид

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_{p,i}, \quad (1.37)$$

для изохорного процесса

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta C_{v,i}. \quad (1.38)$$

Закон Кирхгофа позволяет рассчитать тепловой эффект реакции при высоких температурах. Уравнение для расчета теплового эффекта реакции по температурному ряду имеет вид

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c^1(T - 298)}{T \cdot 298},$$

где $\Delta a = \sum n_i \cdot a_{i \text{ прод.}} - \sum n_i \cdot a_{i \text{ исх.}}$;

$$\Delta b = \sum n_i \cdot b_{i \text{ прод.}} - \sum n_i \cdot b_{i \text{ исх.}}$$

$$\Delta c = \sum n_i \cdot c_{i \text{ прод.}} - \sum n_i \cdot c_{i \text{ исх.}}$$

$$\Delta c^1 = \sum n_i \cdot c_{i \text{ прод.}}^1 - \sum n_i \cdot c_{i \text{ исх.}}^1;$$

Δa , Δb , Δc и Δc^1 - изменение коэффициентов температурного участников реакции.

Расчет теплового эффекта по значениям теплосодержаний можно сделать по уравнению

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta(H_T^{\circ} - H_0^{\circ}) - \Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}), \quad (1.40)$$

где $\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ и $\Delta(H_T^{\circ} - H_0^{\circ})$ - соответственно изменение теплосодержаний веществ при 298 и температуре T, кДж/моль.

$$\Delta(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}) = \sum n_i (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{исх.}};$$

$$\Delta(H_T^{\circ} - H_0^{\circ}) = \sum n_i (H_T^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{прод.}} - \sum n_i (H_T^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{исх.}}$$

1.3. Второй закон термодинамики. Энтропия

Второй закон термодинамики позволяет решить вопрос о возможности протекания процесса, его направленности в данных условиях, выбрать оптимальные условия, при которых процесс будет протекать в нужном направлении с максимальным выходом продуктов.

Существует несколько формулировок второго закона термодинамики, равноценных по своей сути.

1. Тепло не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему.
2. Процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу, невозможен.
3. Любая форма энергии может полностью преобразовываться в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии лишь частично.
4. Невозможно создать вечный двигатель II рода, то есть машину, которая превращала бы все подведенное тепло в работу.

О направлении самопроизвольных процессов в адиабатных и изолированных системах можно судить по изменению энтропии.

Энтропия – функция состояния системы, полный дифференциал которой (dS) при элементарном равновесном процессе равен отношению бесконечно малого количества тепла (δQ) к абсолютной температуре (T) системы.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.41)$$

Энтропия равновесной системы максимальна. С ростом температуры энтропия системы возрастает, при фазовых превращениях изменяется скачкообразно.

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (1.42)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ - тепловой эффект фазового превращения, кДж/моль; $T_{\text{ф.п.}}$ - температура фазового превращения, К.

При абсолютном нуле энтропия любого кристаллического тела равна нулю. (Постулат Планка).

Если $\Delta S > 0$, энтропия возрастает, в изолированных и адиабатных системах процесс проходит самопроизвольно. Если $\Delta S < 0$, энтропия

убывает, в таких системах процесс не проходит самопроизвольно.

При стандартных условиях изменение энтропии рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{ прод.} - \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{ исх.}, \quad (1.43)$$

где $S_{298}^{\circ} \text{ исх.}$ и $S_{298}^{\circ} \text{ прод.}$ - соответственно энтропия исходных веществ и продуктов реакции, Дж/моль·К; n_i - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

1.4. Термодинамические потенциалы

Термодинамический потенциал – это функция состояния системы, убыль которой в результате процесса равна максимальной полезной работе этого процесса при условии постоянства определенной пары параметров.

Различают изохорно – изотермический потенциал (F) и изобарно – изотермический потенциал, называемый энергией Гиббса (G). По изменению этих потенциалов можно определить направление процесса в реальных системах и установить наличие химического сродства между реагирующими веществами.

Химическое сродство – это условное название способности веществ вступать в химическую реакцию друг с другом. Если $\Delta G < 0$, то процесс в реальной системе протекает самопроизвольно, между веществами есть химическое сродство. Если $\Delta G > 0$, то процесс в данных условиях самопроизвольно не протекает, химическое сродство между веществами отсутствует.

Химическое сродство при стандартных условиях рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ прод.} - \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ исх.}, \quad (1.44)$$

где $\Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ исх.}$ и $\Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ прод.}$ - соответственно стандартные изобарно – изотермические потенциалы образования исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль; n_i - стехиометрические коэффициенты участников взаимодействия в уравнении реакции.

Уравнение Гиббса – Гельмгольца показывает влияние температуры и энтропии на величину термодинамических потенциалов.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ}, \quad (1.45)$$

где ΔH_T° - тепловой эффект химической реакции при данной температуре,

Дж; ΔS_T° - изменение энтропии химической реакции при данной температуре, Дж/К.

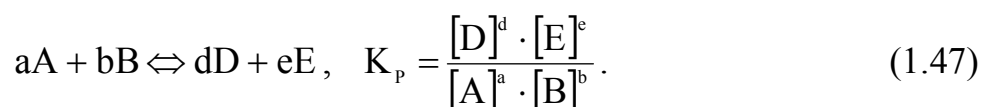
Химическое сродство при любой температуре рассчитывается по уравнению Темкина – Шварцмана

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}), \quad (1.46)$$

где ΔH_{298}° - стандартный тепловой эффект данной химической реакции, Дж; ΔS_{298}° - стандартное изменение энтропии химической реакции, Дж/К; T - температура, при которой рассчитывается изобарно – изотермический потенциал, К; M_0, M_1, M_2, M_{-2} - температурные коэффициенты, которые не зависят от природы реагирующих веществ, а зависят только от температуры процесса (приводятся в таблицах).

1.5. Химическое равновесие. Константа равновесия

При постоянной температуре произведение концентраций продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции, отнесенное к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, есть величина постоянная и называется термодинамической константой равновесия.



Если $K_p > 1$, равновесие химической реакции смещено в сторону продуктов реакции, выход продуктов стремится к 100%. Если $K_p < 1$, равновесие смещено в сторону исходных веществ, выход продуктов стремится к нулю. Значение константы равновесия, близкое к единице, указывает на значительную обратимость процесса при данной температуре. Выход продуктов составляет 40 – 60 %.

Сместить равновесие реакции в нужном направлении с целью увеличения выхода продуктов можно путем изменения внешних условий: температуры, давления, концентрации веществ. Принцип смещения равновесия сформулировал Ле-Шателье.

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится тот процесс, течение которого

ослабляет воздействие, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Влияние температуры на смещение равновесия зависит от знака теплового эффекта реакции. Если $\Delta H > 0$, то повышение температуры смещает равновесие вправо, в сторону образования продуктов. Если $\Delta H < 0$, то повышение температуры смещает равновесие влево, в сторону исходных веществ.

Повышение давления всегда смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ, то есть в сторону меньшего объёма.

Увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Влияние температуры на константу равновесия показывает уравнение изобары – изохоры

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.48)$$

где K_p - константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления; ΔH - тепловой эффект реакции; R - универсальная газовая постоянная; T – температура.

Константу равновесия при любой температуре можно рассчитать по уравнению

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,3 \cdot R \cdot T}, \quad (1.49)$$

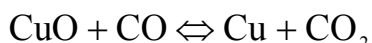
где ΔG_T - изобарный потенциал реакции при температуре T .

Можно рассчитать константу равновесия также и по уравнению Темкина – Шварцмана

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c^1 M_{-2}). \quad (1.50)$$

1.6. Решение типовой задачи

Задача 1. Пользуясь данными таблиц 1.1, 1.2 и 1.3, для реакции



вычислите тепловой эффект, стандартное химическое сродство и константу равновесия реакции при стандартных условиях и температуре 800 К. По полученным результатам расчетов определите термодинамические особенности реакции, направление протекания процесса, глубину превращения (выход

продуктов) в стандартных и заданных условиях. Укажите, как следует изменить температуру и давление, чтобы увеличить выход продуктов реакции.

Решение. Для заданной реакции из таблиц 1.1, 1.2 и 1.3 выпишем необходимые для расчета величины термодинамических свойств участников реакции

Вещество	$\Delta H_{298, f}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° Дж/моль·К	Коэффициенты $C_p = f(T)$.			ΔG_{298}° , кДж/моль
			a	$b \cdot 10^3$	$c^1 \cdot 10^{-5}$	
CuO	-162,00	42,63	43,83	16,77	-5,88	-134,26
CO	-110,53	197,55	28,41	4,10	-0,46	-137,15
Cu	0	33,14	22,64	6,28	0	0
CO ₂	-393,51	213,66	44,14	9,04	-8,54	-394,37

$$M_0 = 0,3597; M_1 = 0,1574 \cdot 10^3; M_{-2} = 0,2213 \cdot 10^{-5}.$$

Для расчета стандартного теплового эффекта реакции используем уравнение (1.36)

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ прод} - \sum n_i \Delta H_{298}^{\circ} f, \text{ исх.},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 0 + (-393,51) - (-110,53) - (-162,00) = -120,98 \text{ кДж}.$$

$\Delta H_{298}^{\circ} < 0$, реакция экзотермическая, идет с выделением тепла.

Расчет теплового эффекта реакции при температуре 800 К проводим по уравнению (1.39)

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta c^1(T - 298)}{T \cdot 298}.$$

Для проведения расчетов предварительно необходимо вычислить изменение коэффициентов в ходе химической реакции:

$$\Delta a = \sum n_i \cdot a_i \text{ прод.} - \sum n_i \cdot a_i \text{ исх.} = a_{\text{Cu}} + a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CO}} - a_{\text{CuO}};$$

$$\Delta a = 22,64 + 44,14 - 28,41 - 43,83 = -5,46 \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta b = \sum n_i \cdot b_i \text{ прод.} - \sum n_i \cdot b_i \text{ исх.} = b_{\text{Cu}} + b_{\text{CO}_2} - b_{\text{CO}} - b_{\text{CuO}};$$

$$\Delta b = (6,28 + 9,04 - 4,10 - 16,77) \cdot 10^{-3} = -5,55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2$$

$$\Delta c^1 = \sum n_i \cdot c_i^1 \text{ прод.} - \sum n_i \cdot c_i^1 \text{ исх.} = c_{\text{Cu}}^1 + c_{\text{CO}_2}^1 - c_{\text{CO}}^1 - c_{\text{CuO}}^1$$

$$\Delta c^1 = [0,0 + (-8,54) - (0,46) - (-5,88)] \cdot 10^5 = -2,2 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}.$$

$$\Delta H_{1000}^{\circ} = -120,98 \cdot 10^3 - 5,46 \cdot (800 - 298) - \frac{5,55 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (800^2 - 298^2) - \frac{2,2 \cdot 10^5 \cdot (800 - 298)}{800 \cdot 298} = -128840,1 \text{ Дж} = -128,84 \text{ кДж}.$$

$\Delta H_{800}^{\circ} < 0$, реакция экзотермическая, идет с выделением тепла. При этом $\Delta H_{800}^{\circ} < \Delta H_{298}^{\circ}$, следовательно, с повышением температуры увеличивается количество выделяемой реакцией энергии.

Вычислим изменение энтропии в ходе химической реакции по уравнению (1.43)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{ прод.} - \sum n_i S_{298}^{\circ} \text{ исх.},$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 33,14 + 213,66 - 197,55 - 42,63 = 6,62 \text{ Дж/К}.$$

Так как $\Delta S_{298}^{\circ} > 0$, то энтропия системы возрастает, следовательно, в изолированных и адиабатических системах реакция идёт самопроизвольно.

Для определения направления самопроизвольного протекания реакции в открытых системах необходимо рассчитать химическое сродство по уравнению (1.44)

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ прод} - \sum n_i \Delta G_{298}^{\circ} f, \text{ исх.};$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 0 - 394,37 - (-137,15) - (-134,26) = -122,96 \text{ кДж}.$$

Рассчитаем ΔG_{298}° по уравнению Гиббса-Гельмгольца (1.45)

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \cdot \Delta S_{298}^{\circ},$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -120,98 - 298 \cdot 6,62 \cdot 10^{-3} = -122,95 \text{ кДж}.$$

Оба расчета дают одинаковые результаты, что подтверждает правильность расчетов. Так как $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$, можно сделать вывод, что химическое сродство между исходными веществами есть, в открытой системе процесс идет самопроизвольно.

Химическое сродство при 800К вычислим по уравнению Темкина-Шварцмана (1.46)

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{298}^{\circ} - T(\Delta a \cdot M_o + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}),$$

$$\Delta G_{1000}^{\circ} = -120,98 \cdot 10^3 - 800 \cdot 6,62 - 800(-5,46 \cdot 0,3597 - 5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1574 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^5 \cdot 0,2213 \cdot 10^{-5}) = -123,62 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{800}^{\circ} = -123620 \text{ Дж}.$$

$\Delta G_{800}^{\circ} < 0$, следовательно, химическое сродство между исходными

веществами есть, в открытой системе процесс идет самопроизвольно.

Расчет константы равновесия реакции при стандартных условиях проводим по уравнению (1.49)

$$\lg K_{p,298} = -\frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{2,3 \cdot R \cdot 298} = -\frac{-122960}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 21,58,$$
$$K_{p,298} = 10^{21,58} = 3,8 \cdot 10^{21}.$$

Рассчитанная величина $K_{p,298} \gg 1$ и $K_{p,298} > 10^5$ равновесие практически полностью смещено вправо (в сторону прямой реакции), реакция идет до конца, выход продуктов реакции составляет 100%.

Расчет константы равновесия при 800 К проводим по уравнению (1.50)

$$\lg K_{p,800} = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{2,3 \cdot R} + \frac{1}{2,3 \cdot R} (\Delta a \cdot M_0 + \Delta v \cdot M_1 + \Delta c^1 \cdot M_{-2}).$$
$$\lg K_{p,800} = -\frac{-120980}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 800} + \frac{6,62}{2,3 \cdot 8,31} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,31} \cdot$$
$$\cdot (-5,46 \cdot 0,3597 - 5,55 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1574 \cdot 10^3 - 2,2 \cdot 10^5 \cdot 0,2213 \cdot 10^{-5}) = 8,02$$
$$K_{p,298} = 10^{8,02} = 1,05 \cdot 10^8.$$

При 800 К $K_{p,800} \gg 1$, следовательно и в этих условиях равновесие смещено вправо, т.е. выход продуктов составляет 100%.

Реакция идет с выделением тепла, в соответствии с принципом Ле-Шателье, для смещения равновесия в сторону выхода продуктов реакции необходимо снижать температуру (в предложенных условиях целесообразно проводить реакцию при 298 К). Количество моль газообразных участников реакции до и после взаимодействия одинаково ($\Delta n = 0$), поэтому увеличение давления на смещения равновесия влияния не оказывает.

1.7. Многовариантная задача для контрольных работ

Пользуясь данными табл. 1.1, 1.2 и 1.3, вычислите тепловой эффект, химическое сродство и константу равновесия при стандартных условиях и при заданной температуре Т.

По полученным значениям термодинамических характеристик определите термохимический тип реакции, возможность её протекания при адиабатных условиях и в открытых системах, а также укажите качественно глубину протекания реакции при стандартных условиях и при заданной

температуре. Определите оптимальные условия ведения процесса, указав, как увеличить выход продуктов.

Таблица 1.1

Температурные функции (M_n) для вычисления термодинамических величин по уравнению Темкина – Шварцмана

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
600	0,196	0,076	0,030	0,142
700	0,279	0,115	0,050	0,185
800	0,360	0,157	0,073	0,221
900	0,436	0,201	0,100	0,252
1000	0,509	0,246	0,131	0,278
1200	0,641	0,329	0,203	0,318

Таблица 1.2

Набор реакций и температур для выполнения термодинамических расчетов

Вариант	Реакция	Температура
1	$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	1000
2	$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	900
3	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	800
4	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{FeO} + \text{H}_2$	900
5	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	800
6	$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	600
7	$4\text{FeO} = \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1000
8	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	1000
9	$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	800
10	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	700
11	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	900
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	1000
13	$3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	900
14	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	900

15	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	1000
16	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	800
17	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000
18	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$	900
19	$2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	1200
20	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	700
21	$\text{C} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO} + \text{H}_2$	600
22	$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	600
23	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	800
24	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	1000
25	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	900
26	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{Mn} = 3\text{Fe} + 4\text{MnO}$	1000
27	$3\text{FeO} + 2\text{Al} = 3\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1200
28	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	1000
29	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1200
30	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	1000

2. Растворы. Способы выражения концентрации

Практически все металлургические процессы проходят в растворах. Растворы – термодинамически стойкие системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Принято считать компонент, который количественно преобладает, растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами. Очень важной характеристикой растворов является концентрация, показывающая количество единиц массы или объема растворенного вещества, находящегося в единице объема раствора или единице массы раствора (растворителя).

В зависимости от выбранной единицы измерения растворителя концентрации разделяют на объёмные и массовые (весовые).

Объёмная концентрация показывает количество единиц массы растворенного вещества в единице объема раствора. Эти концентрации широко используются в практической работе, так как они очень удобны в

Таблица 1.3

Термодинамические константы веществ в стандартных условиях

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}, f,$ кДж/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}, f,$ кДж/моль	$S_{298}^{\circ},$ Дж/моль·К	Теплоёмкость, Дж/моль·К. Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				Температурный интервал, К
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c^1 \cdot 10^{-5}$	
Al _(кр.)	0	0	28,33	20,67	12,38		-	273 – 1000
Al ₂ O ₃ _(кр.)	-1675,69	-1582,27	50,92	114,55	12,89		-34,31	298 – 1800
C _(графит)	0	0	5,74	16,86	4,77		-8,54	298 – 2500
CO _(г)	-110,53	-137,15	197,55	28,41	4,10		-0,46	298 – 2500
CO ₂ _(г)	-393,51	-394,37	213,66	44,14	9,04		-8,54	298 – 2500
Fe _(кр.α)	0	0	27,15	17,24	24,77		-	298 – 1000
FeO _(кр.)	-264,85	-244,30	60,75	50,80	8,61		-3,31	298 – 1650
Fe ₃ O ₄ _(кр.)	-1117,13	-1014,17	146,19	86,27	208,92		-	298 – 1000
Fe ₂ O ₃ _(кр.)	-822,16	-740,34	87,45	97,74	72,13		-12,89	298 – 1000
H ₂ _(г)	0	0	130,52	27,28	3,26		0,50	298 – 3000
H ₂ O _(г)	-241,82	-228,61	188,72	30,00	10,71		0,33	298 – 2500
N ₂ _(г)	0	0	191,50	27,88	4,27		-	298 – 2500
O ₂ _(г)	0	0	205,04	31,46	3,39		-3,77	298 – 3000
CH ₄ _(г)	-74,85	-50,85	186,27	14,32	74,66	-17,43		298 – 1500
H ₂ O _(ж)	-285,83	-237,23	69,95	39,02	76,64		11,96	273 – 380

расчетах и в применении, но имеют недостаток – зависят от температуры, что требует их использования только при той температуре, при которой они были приготовлены и установлены.

Различают:

1. Молярная концентрация (молярность) – это количество молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора. Обозначение: C_M ; М. Размерность - моль/л.

Количественная характеристика C_M рассчитывается по уравнению

$$C_M = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot V_i}, \quad (2.1)$$

где m_i - масса растворенного вещества, г; M_i - молекулярная масса растворенного вещества, г/моль; V_i - объём, в котором растворено вещество, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров в литры.

2. Молярная концентрация эквивалента (нормальность) – это количество моль – эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1000мл раствора. Обозначение: C_N ; C_H ; N; Н. Размерность - моль – экв/л.

Количественная характеристика C_H рассчитывается по уравнению

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{\mathcal{E}_i \cdot V_i}, \quad (2.2)$$

где m_i - масса растворенного вещества, г; \mathcal{E}_i - молекулярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль – экв; V_i - объём, в котором растворено вещество, мл; 1000 – коэффициент перехода от миллилитров в литры.

3. Титр раствора – это отношение массы растворенного вещества к объёму раствора. Обозначение: T_i . Размерность - г/мл.

Количественная характеристика T_i рассчитывается по уравнению

$$T_i = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.3)$$

где m_i - масса растворенного вещества, г ; V_i - объём, в котором растворено вещество, мл .

$$T_i = \frac{C_{N,i} \cdot \mathcal{E}_i}{1000} = \frac{C_{M,i} \cdot M_i}{1000}, \quad (2.4)$$

где C_M и C_N - молярная концентрация и молярная концентрация

эквивалента, моль/л и моль – экв/л. \mathcal{E}_i и M_i - молекулярная масса эквивалента и молекулярная масса растворенного вещества, г/моль – экв и г/моль.

Массовые концентрации показывают количество единиц массы растворенного вещества в единице массы растворителя или раствора. Эти концентрации не зависят от температуры, поэтому используются в качестве членов уравнений законов растворов, но они не очень удобны в работе, так как требуют выполнения длительной операции взвешивания.

1. Моляльная концентрация (моляльность) – это количество молей растворенного вещества, содержащихся в 1 кг растворителя. Обозначение C_m или m . Размерность - моль/кг.

Моляльная концентрация рассчитывается по уравнению

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m_p}, \quad (2.5)$$

где m_i - масса растворенного вещества, г; m_p - масса растворителя, кг; M_i - молекулярная масса растворенного вещества, г/моль.

2. Мольная доля показывает, какую часть от общего количества молей раствора составляет один из компонентов раствора. Обозначение: X_i . Размерность – безразмерная.

Эта характеристика рассчитывается по уравнению

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.6)$$

где n_i - количество молей i -го компонента в растворе, моль; $\sum n_i$ - сумма молей всех компонентов раствора, моль.

Для бинарных растворов, содержащих один растворенный компонент и растворитель, сумма мольных долей растворителя X_0 и растворенного вещества X_i равняется единице.

$$X_i + X_0 = 1. \quad (2.7)$$

3. Массовая доля в процентах ($w, \%$) – это количество единиц массы растворенного вещества на 100 граммов раствора.

Рассчитывается по уравнению

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ра}}, \quad (2.8)$$

где m_i - масса растворенного вещества, г; $m_{p-ра}$ - масса раствора, г.

Для перехода от массовых концентраций к объёмным, и наоборот, учитывают плотность раствора ρ или d (г/мл; кг/м³; т/м³), показывающую массу единицы объёма раствора.

$$\rho = \frac{m_{p-ра}}{V_{p-ра}}, \quad (2.9)$$

где $V_{p-ра}$ - объём раствора, мл; $m_{p-ра}$ - масса раствора, г.

Уравнения, связывающие массовую долю в процентах с молярностью, нормальностью, моляльностью и мольной долей растворов, имеют вид

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i}; \quad (2.10)$$

$$C_N = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{\Xi_i}; \quad (2.11)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M_i \cdot (100 - w, \%)}; \quad (2.12)$$

$$X = \frac{w, \% / M_i}{w, \% / M_i + w_{p-ля}, \% / M_{p-ля}}. \quad (2.13)$$

2.1. Идеальные растворы. Законы идеальных растворов

При растворении вещества одновременно проходят два процесса:

1. Дробление вещества до молекул или ионов. Этот процесс требует затраты энергии, поэтому сопровождается поглощением тепла, расходуемого на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества или диссоциацию его молекул на ионы. Поэтому $\Delta H_{\text{дробл.}} > 0$, процесс эндотермический.

2. Взаимодействие растворенных молекул или ионов с молекулами растворителя – сольватация (гидратация, если растворитель - вода). Этот процесс сопровождается выделением тепла ($\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$) и называется экзотермическим.

В целом теплота растворения $\Delta H_{\text{раств.}}$ складывается

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{сольв.}} + \Delta H_{\text{дробл.}} \quad (2.14)$$

и может быть как отрицательной, так и положительной, в зависимости от преобладания составляющих процессов.

Растворимость (L), определяемая как концентрация насыщенного раствора ($C_{н.р.}$), равняется константе равновесия процесса образования насыщенного раствора при данной температуре

$$L = C_{н.р.} = K_{равн.} \quad (2.15)$$

Поскольку растворение – это равновесный процесс, то зависимость растворимости от температуры при постоянном давлении подчиняется уравнению изобары

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{раств.}}{RT^2} \quad (2.16)$$

Если образование раствора сопровождается выделением тепла ($\Delta H_{раств.} < 0$), то растворимость вещества с повышением температуры будет уменьшаться. Если же растворение эндотермическое, т.е. идет с поглощением тепла, то при увеличении температуры растворимость возрастает.

Идеальными растворами считаются растворы, соответствующие двум требованиям:

1. Размеры молекул всех компонентов раствора нулевые.
2. Силы взаимодействия между всеми компонентами раствора отсутствуют.

Из реальных растворов таким требованиям соответствуют только разбавленные и совершенные растворы.

Разбавленными называют растворы, в которых концентрация растворенного вещества приближается к нулю.

Совершенными называются растворы, образованные веществами с очень близкими физико–химическими свойствами.

Закон Рауля. Основным законом идеальных растворов является закон Рауля.

$$P = P_0 X_0, \quad (2.17)$$

где X_0 - мольная доля растворителя в растворе; P_0 - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем, Па; P - давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па.

В случае бинарного раствора

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X_i, \quad (2.18)$$

где X_i - мольная доля растворенного вещества в растворе.

Чрезвычайно важными являются следствия из закона Рауля.

1. Температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.о}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m, \quad (2.19)$$

где $\Delta T_{\text{кип.}}$ - повышение температуры кипения раствора относительно чистого растворителя, К; $T_{\text{кип.}}$ и $T_{\text{кип.о}}$ - соответственно температура кипения раствора и чистого растворителя, К; C_m - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $E_{\text{кип.}}$ - эбулиоскопическая постоянная растворителя, кг·К/моль.

Эбулиоскопическая постоянная показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора на каждый моль растворенного вещества. Она не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя.

$$E_{\text{кип.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кип.о}}^2}{Q_{\text{исп.о}} \cdot 1000}, \quad (2.20)$$

где $T_{\text{кип.о}}$ - температура кипения растворителя, К; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; $Q_{\text{исп.о}}$ - удельная теплота испарения растворителя, Дж/г, 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

2. Температура замерзания раствора всегда ниже температуры замерзания растворителя при одинаковом внешнем давлении.

$$\Delta T_{\text{кр.}} = T_{\text{кр.}} - T_{\text{кр.о}} = E_{\text{кр.}} \cdot C_m, \quad (2.21)$$

где $\Delta T_{\text{кр.}}$ - снижение температуры кристаллизации раствора относительно чистого растворителя, К; $T_{\text{кр.}}$ и $T_{\text{кр.о}}$ - соответственно температура кристаллизации раствора и чистого растворителя, К; C_m - моляльная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $E_{\text{кр.}}$ - криоскопическая постоянная растворителя, кг·К/моль.

Криоскопическая постоянная не зависит от природы и концентрации растворенного вещества, а определяется только свойствами растворителя и

может быть рассчитана

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000}, \quad (2.22)$$

где $T_{\text{кр.о}}$ - температура кристаллизации растворителя, К; R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; $Q_{\text{кр.о}}$ - удельная теплота кристаллизации растворителя, Дж/г; 1000 – коэффициент перехода от г в кг.

Если растворенное вещество является электролитом, то в указанные законы необходимо ввести изотонический коэффициент (i).

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \quad (2.23)$$

где α - степень диссоциации растворенного вещества в растворе; ν - число ионов, образующихся при диссоциации молекулы растворенного вещества.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i \cdot X_i; \quad \Delta T_{\text{кип.}} = i \cdot E_{\text{кип.}} \cdot C_m; \quad \Delta T_{\text{кр.}} = i \cdot E_{\text{кр.}} \cdot C_m. \quad (2.24)$$

Второе следствие из закона Рауля находит применение для экспериментального определения молярной массы растворенного вещества неэлектролита.

$$M_i = \frac{E_{\text{кр.}} \cdot m_i \cdot 1000}{m_o \cdot \Delta T_{\text{кр.}}}, \quad (2.25)$$

где $\Delta T_{\text{кр.}}$ - понижение температуры кристаллизации раствора по отношению к чистому растворителю, К; $E_{\text{кр.}}$ - криоскопическая постоянная растворителя, К·кг/моль; m_i - масса растворенного вещества, г, m_o - масса растворителя, кг; M_i - молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Закон Генри. Растворимость газов в жидких растворителях (не сталях) описывается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в данном растворителе прямо пропорциональна парциальному давлению данного газа над растворителем.

$$L_{\text{г/ж}} = k \cdot P_i, \quad (2.26)$$

где $L_{\text{г/ж}}$ - растворимость i –го газа в жидкости, кг/м³; P_i - парциальное давление i –го газа над жидкостью, Па; k - коэффициент Генри, кг/м³·Па.

Коэффициент Генри (константа Генри) зависит от природы газа и жидкости, а также от температуры. Так как при растворении газа в жидкости отсутствует процесс дробления вещества, то растворение является

экзотермическим процессом взаимодействия газа с жидкостью. Поскольку $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$, то растворимость газов в жидкостях при повышении температуры уменьшается (см. уравнение изобары).

Закон Сивертса. В случае растворимости двухатомных газов в жидких металлах (расплавах) имеет место процесс дробления (атомизации) молекул газов. Поэтому для таких растворов $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$ и растворимость двухатомных газов в расплавах металлов при увеличении температуры увеличивается. Влияние давления на растворимость газа в расплавах металла описывается законом Сивертса: при постоянной температуре растворимость двухатомных газов в расплавленных металлах прямо пропорциональна квадратному корню из парциального давления данного газа над растворителем.

$$L_{r/\text{Me}} = k \cdot \sqrt{P_i}, \quad (2.27)$$

где $L_{r/\text{Me}}$ - растворимость i -го газа в расплаве металла, кг/м^3 ; P_i - парциальное давление i -го газа над расплавом, Па; k - коэффициент Сивертса, $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}$.

Закон распределения Нернста – Шилова. Если в системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, находится третье вещество, то оно распределяется между этими жидкостями, согласно закона распределения: отношение концентраций третьего компонента в двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная, не зависящая от относительных количеств жидкостей и от количества третьего вещества. Она определяется природой растворителей, растворенного вещества и температурой.

$$k = \frac{C_I}{C_{II}}, \quad (2.28)$$

где k - константа распределения; C_I и C_{II} - концентрация компонента в первой и второй несмешивающихся жидкостях соответственно.

Этот закон находит широкое применение в процессах очистки экстракцией сталей, сплавов и в получении сверхчистых веществ.

$$m = m_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n, \quad (2.29)$$

где m_0, m - соответственно начальное и конечное после n -кратных

экстракций содержание третьего вещества в первой жидкости; V_1 - объём жидкости, из которой производится извлечение третьего компонента; V_2 - объём жидкости, которой проводят извлечение третьего компонента из первой жидкости; n - кратность обработки жидкости объёма V_1 жидкостью объёмом V_2 .

2.2. Реальные растворы

На практике доля идеальных растворов незначительна. Поэтому, чтобы было возможным применение законов идеальных растворов к реальным, выражение концентрации заменяют на активность (для жидких и твердых систем) или давление на фугитивность (для газовых систем).

Активность (a) – функция концентрации растворенного компонента, учитывающая отклонения данной реальной системы от идеальной, подстановка которой в уравнения законов идеальных растворов вместо концентрации делает их применимыми для расчетов свойств реальных систем. Величина активности зависит от природы растворителя, других компонентов раствора, их концентраций, температуры и давления.

Коэффициент активности (γ) – это отношение активности компонента к его истинной концентрации в растворе.

$$\gamma_x = \frac{a_x}{X}, \quad \gamma_m = \frac{a_m}{C_m}, \quad \gamma_M = \frac{a_M}{C_M}, \quad (2.30)$$

где X, C_m, C_M - соответственно мольная доля растворенного вещества, моляльность, молярность раствора; a_x, a_m, a_M - активность растворенного вещества, выраженная соответственно через мольную долю, моляльность и молярность; $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_M$ - соответствующие коэффициенты активности.

Фугитивность (f) – функция парциального давления чистого газа или газового компонента в смеси газов, при подстановке которой в закон для идеального газа можно рассчитать параметры реальной газовой системы.

Фугитивность связана с парциальным давлением газа (P_i) через коэффициент фугитивности (γ_f).

$$\gamma_f = \frac{f_i}{P_i}. \quad (2.31)$$

Рассчитать фугитивность газа приблизительно можно по уравнению

$$f_i = \frac{(P_i)^2}{P_{ид.}}, \quad (2.32)$$

где P_i - парциальное давление реального газа, Па; $P_{ид.} = \frac{RT}{V}$ - давление, которое имел бы идеальный газ при заданных условиях V, T .

2.3. Решение типовых задач

Задача 1. Температура кристаллизации сплава, содержащего 3 массовых процента некоторого элемента, составляет 484,7 К, а чистого висмута 544,2 К. Определите, что это за элемент, если теплота плавления висмута 11,01 кДж/моль; $A_{Bi} = 208,98$ г/моль.

Решение. Вначале определяем криоскопическую постоянную висмута по уравнению (2.22)

$$E_{кр.} = \frac{R \cdot T_{Bi,o}^2}{1000 \cdot Q_{кр.о}}$$

По условию дана мольная теплота плавления, которая связана с удельной теплотой плавления уравнением $Q_{пл.} = \frac{\Delta H_{пл.}}{A_{Bi}}$. Подставив это уравнение в формулу для расчета криоскопической постоянной, получим

$$E_{кр.} = \frac{R \cdot T_{Bi,o}^2 \cdot A_{Bi}}{1000 \cdot \Delta H_{пл.}} = \frac{8,314 \cdot 544,2^2 \cdot 208,98}{11010 \cdot 1000} = 46,74 \frac{\text{кГ} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

Определяем понижение температуры кристаллизации сплава

$$\Delta T_{кр.} = T_{Bi,o} - T_{спл.} = 544,2 - 484,7 = 59,5 \text{ К.}$$

Масса висмута в сплаве составляет $100 - 3 = 97$ г.

Атомная масса легирующего элемента

$$A = \frac{E_{кр.} \cdot m_i \cdot 1000}{m_{Bi} \cdot \Delta T_{кр.}} = \frac{46,74 \cdot 3 \cdot 1000}{59,5 \cdot 97} = 24,3 \text{ г} - \text{это магний.}$$

Задача 2. Упругость пара чистой ртути – 102481 Па. В 100 г ртути растворили 1,142 г элемента. Упругость пара ртути над полученным раствором – 100521 Па. Определите атомную массу элемента и сам элемент, растворенный в ртути. $A_{Hg} = 201$ г.

Решение. По закону Рауля (2.17)

$$P_{р-ра} = P_{Hg} \cdot X_{Hg}$$

молярная доля чистого растворителя в бинарном растворе составляет

$$X_{\text{Hg}} = \frac{P_{\text{р-ра}}}{P_{\text{Hg}}} = \frac{100521}{102481} = 0,9809,$$

а молярная доля растворенного вещества

$$X_i = 1 - 0,9809 = 0,0191.$$

Исходя из уравнения молярной доли ртути, имеем

$$X_{\text{Hg}} = \frac{\frac{m_{\text{Hg}}}{A_{\text{Hg}}}}{\frac{m_{\text{Hg}}}{A_{\text{Hg}}} + \frac{m_s}{A_s}} = \frac{100/201}{100/201 + 1,142/A_s} = \frac{0,4975}{0,4975 + 1,142/A_s} = 0,9809.$$

Решаем полученное уравнение относительно A_s ,

$$0,4880 + \frac{1,1202}{A_s} = 0,4975, \quad A_s = \frac{1,1202}{0,0095} = 118\text{г}.$$

Этот элемент – олово.

Задача 3. Определите температуру начала кристаллизации раствора, полученного растворением 2 кг кухонной соли в 10 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия 0,89, теплота плавления воды 5,9 кДж/моль.

Решение. Так как растворенное вещество электролит и диссоциирует по реакции с образованием двух ионов



то изотонический коэффициент рассчитываем по формуле (2.23)

$$i = 1 + \alpha(v - 1) = 1 + 0,89(2 - 1) = 1,89.$$

Изменение температуры кристаллизации данного водного раствора рассчитываем по следствию из закона Рауля с учетом диссоциации растворенного вещества (2.24)

$$\Delta T_{\text{кр}} = i \cdot E_{\text{кр}} \cdot C_m.$$

Для вычисления $\Delta T_{\text{кр}}$ определяем C_m , учитывая $M_{\text{NaCl}} = 58,5$ г/моль.

$$C_m = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2 \cdot 10^3}{58,5 \cdot 10} = 3,419 \text{ моль/кг}.$$

Чтобы рассчитать криоскопическую постоянную

$$E_{\text{кр.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кр.о}}^2}{Q_{\text{кр.о}} \cdot 1000},$$

необходимо вычислить удельную теплоту плавления, используя данную

$$\text{молярную теплоту } Q_{\text{кр.о}} = \frac{\Delta H}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5900}{18} = 333,14 \text{ Дж/г.}$$

$$E_{\text{кр.}} = \frac{8,314 \cdot (273)^2}{333,14 \cdot 1000} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль.}$$

Тогда

$$\Delta T_{\text{кр.}} = 1,89 \cdot 3,419 \cdot 1,86 = 12,02 \text{ К,}$$

$$T_{\text{кр.р-ра}} = T_{\text{кр.Н}_2\text{O}} - \Delta T_{\text{кр.}} = 273 - 12,02 = 260,98 \text{ К.}$$

Задача 4. В 1 л водного раствора содержится 0,15 г йода. Какова степень извлечения йода из данного раствора с помощью 40 мл четыреххлористого углерода: а) при однократном извлечении всем количеством органического растворителя; б) при четырехкратном извлечении порциями по 10 мл? Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117.

Решение. Преобразуем формулу для экстракции (2.29)

$$m = m_0 \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n$$

в количество экстрагируемого вещества из исходного раствора

$$m_s = m_0 \left[1 - \left(\frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

Тогда при добавлении 40 мл четыреххлористого углерода количество экстрагируемого йода равно

$$m_s = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} \right)^1 \right] = 0,116 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,116}{0,15} \cdot 100 = 77,4\% .$$

При четырехкратном извлечении йода порциями по 10 мл CCl_4 количество экстрагируемого йода равно

$$m_s = 0,15 \left[1 - \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^4 \right] = 0,1496 \text{ г.}$$

Количество экстрагируемого йода в процентах

$$w, \% = \frac{0,1496}{0,15} \cdot 100 = 99,7\%.$$

Как видим, четырехкратная обработка раствора J_2 дробными порциями по 10 мл значительно эффективнее, чем однократная обработка 40 мл CCl_4 .

Задача 5. При 295 К растворимость сероводорода в анилине при $519,87 \cdot 10^2$ Па составляет 10,6 г/л. Определите растворимость H_2S в анилине при этой температуре и давлении $1546,28 \cdot 10^2$ Па.

Решение. По уравнению Генри (2.26)

$$L_{г/ж} = k \cdot P_i.$$

Определим коэффициент Генри при данной температуре

$$k = \frac{L_{г/ж}}{P} = \frac{10,6}{519,87 \cdot 10^2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} \cdot \text{Па}.$$

При $P = 1546,28 \cdot 10^2$ Па растворимость H_2S в анилине будет равна

$$L_{г/ж} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 1546,28 \cdot 10^2 = 31,53 \text{ г/л}.$$

2.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600К равен 0,01. Какой разовый объём шлака необходим, чтобы при двукратном последовательном его наведении извлечь из 15 м^3 расплавленного металла 99% находящейся в нем серы?
2. Коэффициент распределения фосфора между жидким металлом и шлаком при 1500К равен 0,15. Сколько раз необходимо скачивать и наводить шлак, чтобы извлечь из расплава 99% фосфора? Объём металла 10 м^3 , разовый объём шлака 1 м^3 .
3. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600К равен 0,01. Конвертор содержит 10 м^3 жидкого металла. Проведено два скачивания с последующим наведением свежего шлака, разовый объём которого равен 1 м^3 . Определите процент извлеченной из металла серы.
4. Рассчитайте температуру кипения водного раствора, содержащего 0,02 моля растворенного вещества (неэлектролита) в 100 г воды.
 $E_{\text{кип.}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} / \text{моль}.$
5. Найдите температуру кипения водного раствора, содержащего 5,845г

хлорида натрия в 100 г воды. $E_{\text{кип.}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

6. Вычислите увеличение температуры кипения водного раствора, содержащего 124,84 г сульфата натрия (степень диссоциации =1) в 200 г воды. $E_{\text{кип.}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

7. Определите температуру замерзания водного раствора, содержащего 5,845г хлорида натрия в 100 г воды. $E_{\text{кр.}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

8. Найдите уменьшение температуры замерзания водного раствора, содержащего 124,84г сульфата натрия в 200г воды. Степень диссоциации сульфата натрия в воде примите равной 1. $E_{\text{кр.}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

9. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество на 10% ниже давления пара над чистым растворителем. Определите моляльность раствора.

10. Рассчитайте изменение давления водяного пара над водным раствором, в 100 г которого содержится 10 г хлорида натрия.

11. Вычислите эбулиоскопическую константу воды, если теплота испарения воды составляет 40,685 кДж/моль.

12. Определите криоскопическую константу воды, если теплота плавления льда составляет 6 кДж/моль.

13. Найдите теплоту испарения воды, если эбулиоскопическая константа воды равна 0,52 К·кг/моль.

14. Рассчитайте теплоту плавления льда, если криоскопическая константа воды равна 1,86 К·кг/моль.

15. Вычислите молярную массу вещества, если температура замерзания раствора, содержащего 200 г воды и 0,824 г исследуемого вещества, на 0,24 градуса ниже температуры замерзания воды. Криоскопическая константа воды равна 1,86 К·кг/моль.

16. Определите криоскопическую константу воды, если при добавлении к 100г воды 0,413г органического вещества с молярной массой 32 г/моль температура замерзания раствора понизилась на 0,24 градуса.

17. Раствор, содержащий 27,26 г хлорида цинка в 2 кг воды, замерзает при 272,76 К. Вычислите изотонический коэффициент Вант – Гоффа для хлорида цинка. $E_{\text{кр.}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

18. Рассчитайте степень диссоциации хлорида цинка в растворе, содержащем 2 кг воды и 27,26 г хлорида цинка. Известно, что такой раствор замерзает при

272,76 К. $E_{кр.} = 1,86K \cdot \text{кг/моль}$.

19. Растворимость йода в сероуглероде при 305 К составляет 240 кг/м^3 , а в воде – $0,40 \text{ кг/м}^3$. 3 м^3 водного раствора с концентрацией йода $0,6 \text{ кг/м}^3$ взбалтывают с $0,3 \text{ м}^3$ сероуглерода. Определите, сколько йода осталось в водном растворе.

20. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 300 К равен 0,0011. 500 л водного раствора, содержащего 0,5 кг йода, взбалтывают последовательно с пятью отдельными порциями четыреххлористого углерода по $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ каждая. Какое количество йода осталось в водном растворе?

21. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 300 К равен 0,0011. Какой объем четыреххлористого углерода необходим, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из 1 м^3 раствора 80% находящегося в нем йода?

22. Коэффициент распределения серы между жидким металлом и шлаком при 1600 К равен 0,01. Какой объем шлака необходим, чтобы при его однократном наведении извлечь из 10 м^3 расплавленного металла 90% находящейся в нем серы?

23. В 100 г водного раствора содержится 1,56 г сульфата натрия. Выразите концентрацию раствора через массовые проценты, моляльность, молярность, нормальность и мольную долю. Плотность раствора принять равной 1 г/см^3 .

24. Определите растворимость сероводорода в анилине при давлении $5,065 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если постоянная Генри равна $2 \cdot 10^{-4} \text{ г/л} \cdot \text{Па}$.

25. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего 27,26 г хлорида цинка в 2 кг воды. Степень диссоциации составляет 90%. $E_{кр.} = 1,86K \cdot \text{кг/моль}$.

26. Вычислите криоскопическую постоянную меди, если температура её плавления составляет 1356 К, а молярная теплота плавления равна $12,98 \text{ кДж/моль}$. $M_{Cu} = 64 \text{ г/моль}$.

27. Вычислите температуру кипения при атмосферном давлении раствора, содержащего 16,4 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в 500 г H_2O . Степень диссоциации соли принимаем равной 1. Ебулиоскопическая константа воды составляет $0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

28. Вычислите объем шлака, необходимый для извлечения 95 масс. % серы

из 10 м^3 расплава металла после двукратной обработки его шлаком. Коэффициент распределения серы между металлом и шлаком составляет 0,01.

29. Сплав железа с хромом содержит 5 масс.% хрома. Температура плавления железа 1812 К. Криоскопическая постоянная железа $116,7 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. Вычислите температуру начала кристаллизации сплава. $M_{\text{Cr}}=52 \text{ г/моль}$. $M_{\text{Fe}}=56 \text{ г/моль}$.

30. Вычислите масс.% углерода в чугуне, имеющего температуру начала кристаллизации 1430 К. Температура плавления железа 1812 К, а криоскопическая константа железа – $116 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$. $M_{\text{C}}=12 \text{ г/моль}$. $M_{\text{Fe}}=56 \text{ г/моль}$.

3. Фазовые равновесия в конденсированных равновесных системах

3.1. Правило фаз Гиббса. Фазовые переходы

Правило фаз Гиббса – общий закон, описывающий равновесие в гетерогенных системах с любым числом компонентов, выражается уравнением

$$C = K + \Pi - \Phi, \quad (3.1)$$

где K – число компонентов; Π – число внешних параметров; Φ – число фаз; C – число степеней свободы.

Число степеней свободы показывает число независимых переменных (P , T , C), которое можно изменять в определенных пределах так, чтобы не нарушалось фазовое равновесие, то есть число фаз и их природа оставались неизменными.

В металлургических конденсированных (твердых или жидких) системах влиянием давления на равновесие можно пренебречь и считать $P = \text{const}$. Тогда

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (3.2)$$

При фазовых переходах закономерности превращения одной фазы чистого вещества в другую описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta V}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового перехода; $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового

перехода; ΔV – изменение объема вещества при фазовом переходе.

3.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

В двухкомпонентных системах внешними параметрами состояния являются температура и давление, а внутренним – состав системы. Так как для конденсированных систем давление практически не влияет на температуру фазовых превращений, то его можно считать постоянной величиной. Это позволяет перейти к двумерной диаграмме состояния в координатах температура – состав. Максимальное число степеней свободы в конденсированных двухкомпонентных системах равно $C = 2 + 1 - 1 = 2$, а минимальное - $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

Первый тип диаграмм

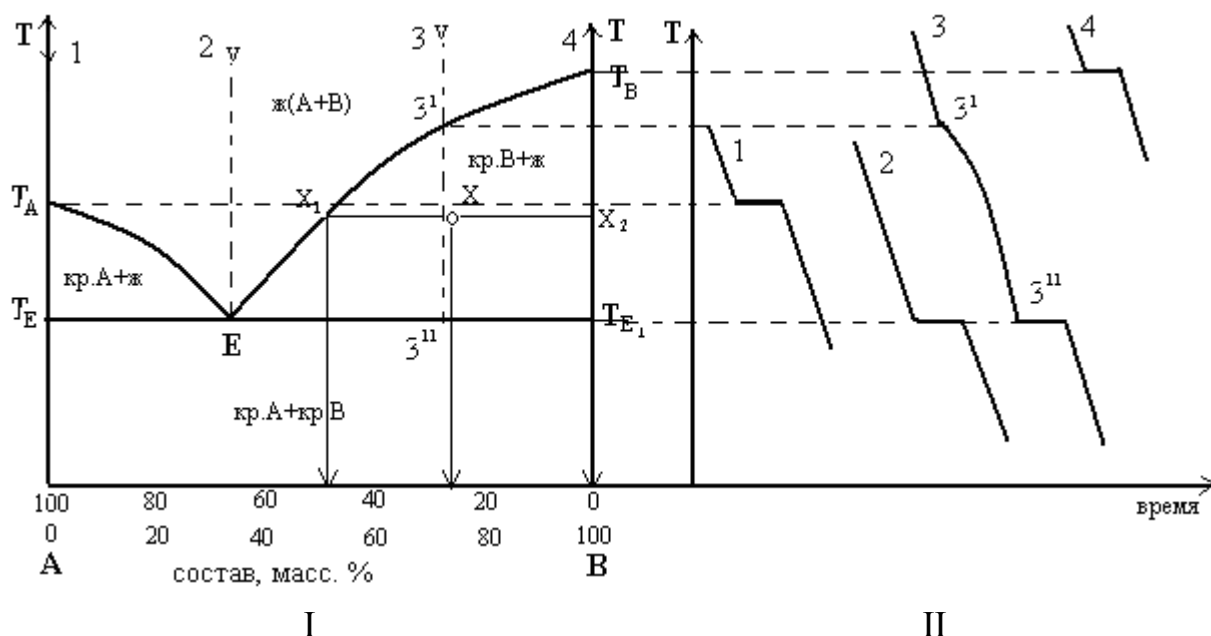


Рис. 3.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной их нерастворимостью в твердом состоянии (I); кривые охлаждения расплавов различного состава (II)

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы А – В строится в координатах температура – состав системы на основании экспериментальных данных о температуре начала кристаллизации систем разного состава.

На диаграмме линия T_AE T_B – линия ликвидус. Выше линии ликвидус система гомогенная, жидкая, ниже – гетерогенная, состоящая из жидкости и кр.А или кр.В. В любой точке линии T_AE жидкость насыщена по отношению к компоненту А, на линии T_BE – компонентом В. Поэтому при охлаждении

жидкого расплава на линии ликвидус термодинамически возможен процесс кристаллизации компонента А или В. Появляются первые кристаллы А или В, но масса их стремится к нулю. На линии ликвидус в равновесии 2 фазы: жидкая и кристаллы.

$$C = 2 + 1 - 2 = 1.$$

Линия $T_E E T_{E1}$ – линия солидус. Ниже солидус вся система твердая, состоящая из двух фаз: кр.А и кр.В. При охлаждении на линии солидус заканчивается кристаллизация жидкости. В равновесии 3 фазы: жидкая, кр.А и кр.В.

$$C = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Система безвариантна, нельзя изменить ни одного параметра, не нарушив фазового равновесия. Линия солидус называется еще эвтектической – это линия, на которой происходит совместная кристаллизация двух веществ из жидкости постоянного состава (т.Е), называемой эвтектической, при постоянной температуре. Образующаяся смесь кристаллов называется эвтектикой. Это механическая смесь очень мелких, проросших друг в друга кристаллов. Кристаллы эвтектики отличаются от первичных кристаллов размерами и формой.

Точки T_A и T_B – соответственно температуры плавления чистых компонентов А и В. В равновесии 2 фазы: кр.А (В) и чистая жидкость А(В).

$$C = 1 + 1 - 2 = 0.$$

По фигуративной точке на диаграмме состояния можно определить ряд важных характеристик. Например, для системы, состояние которой задано фигуративной точкой X (рис. 3.1):

1. Исходный состав системы – опускаем перпендикуляр из точки X на ось состава (в данном случае 25% А и 75% В).
2. Температуру системы – проводим перпендикуляр к оси температур (в данном случае X_2).
3. Количество и вид равновесных фаз - точка X находится в области $T_B E T_{E1}$, система состоит из двух фаз – жидкого расплава и кристаллов В.
4. Состав каждой фазы. Для этого через точку X проводим ноду. Из точки пересечения ноды с линией ликвидус (X_1) опускаем перпендикуляр на ось состава и получаем состав жидкой фазы (50% А и 50% В), а из точки пересечения ноды с осью температур (X_2) опускаем перпендикуляр и

получаем состав твердой фазы (0% А и 100% В).

5. Соотношение масс фаз, находящихся в равновесии, определяется по правилу рычага. Отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых фигуративной точкой на ноде.

По правилу рычага часть ноды от X до ликвидуса пропорциональна массе твердой фазы, а часть ноды от X в сторону оси температур X₂ пропорциональна массе жидкой фазы

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{т}}} = \frac{XX_2}{XX_1}. \quad (3.4)$$

Вся нода пропорциональна массе всей системы (m)

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m} = \frac{XX_2}{X_1X_2} \text{ или } \frac{m_{\text{т}}}{m} = \frac{XX_1}{X_1X_2}, \quad (3.5)$$

где m_т - масса твердой фазы; m_ж - масса жидкой фазы; m - масса системы.

6. Теплоту плавления каждого из компонентов можно рассчитать по интегральной форме уравнения Шредера

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R(T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_{\text{В}}^{\text{ж}}(1-K)}{\Delta T_{\text{пл}}}, \quad (3.6)$$

$$\Delta H_{\text{пл.В}} = \frac{R(T_{\text{пл.В}})^2 \cdot X_{\text{А}}^{\text{ж}}(1-K)}{\Delta T_{\text{пл}}},$$

где ΔH_{пл.А} и ΔH_{пл.В} - соответственно теплота плавления компонентов А или В, Дж/моль; T_{пл.А} и T_{пл.В} - соответственно температура плавления компонентов А или В, К; ΔT_{пл.} = T_{пл.А} - T_{пл.в.с.} или ΔT_{пл.} = T_{пл.В} - T_{пл.в.с.} -

соответственно разница температур плавления компонента А или В и вспомогательного сплава, К; X_А^ж и X_В^ж - соответственно мольная доля компонента А или В в жидкой фазе при температуре плавления вспомогательного сплава. K = $\frac{X_{\text{В}}^{\text{тв.}}}{X_{\text{В}}^{\text{ж}}}$ или K = $\frac{X_{\text{А}}^{\text{тв.}}}{X_{\text{А}}^{\text{ж}}}$, где X_В^{тв.} (X_А^{тв.}) - мольная

доля растворенного вещества в твердом растворе; X_В^{ж.} (X_А^{ж.}) - мольная доля растворенного вещества в жидком растворе. Для неизоморфно кристаллизующихся систем X_В^{тв.} и X_А^{тв.} = 0, тогда K = 0.

7. Построить кривые охлаждения сплавов и чистых компонентов, а также охарактеризовать фазовые равновесия, существующие на каждом из участков этих кривых.

Кристаллизация расплавов

1. Кристаллизация расплава чистого компонента (т.1)

При охлаждении расплава температура монотонно понижается до T_A . При T_A начинается и заканчивается кристаллизация компонента А. Состав расплава не изменяется. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Это объясняется тем, что при кристаллизации чистого компонента выделяется тепло, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок, соответствующий температуре плавления А. Дальнейшее охлаждение кристаллов А описывается плавной кривой.

2. Кристаллизация расплава эвтектического состава (т. 2)

При охлаждении расплава эвтектического состава температура монотонно понижается до T_E . При T_E из жидкости постоянного состава одновременно кристаллизуются компоненты А и В. Температура остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Кривая охлаждения такая же, как и для чистого вещества.

3. Кристаллизация расплава, содержащего оба компонента (т. 3)

При охлаждении расплава до T_{31} температура понижается монотонно. При T_{31} достигается насыщение расплава компонентом В и выделяются первые кристаллы В, масса которых стремится к нулю. Процесс охлаждения замедляется (излом на кривой охлаждения), так как выделяется тепло кристаллизации, которое не полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. Состав расплава при этом изменяется по кривой 3^1E . При T_E состав расплава отвечает эвтектическому и начинается одновременная кристаллизация А и В.

Температура постоянна, пока не закончится кристаллизация. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси первичных кристаллов В и кристаллов эвтектики, содержащей оба компонента.

Второй тип диаграмм

Компоненты А и В взаимодействуют друг с другом $xA + yB = A_xB_y$, образуя устойчивое химическое соединение (Рис. 3.2.). При конгруэнтном плавлении состав жидкой фазы отвечает составу твердой фазы A_xB_y . Соединение плавится при T_m . Процесс его кристаллизации протекает

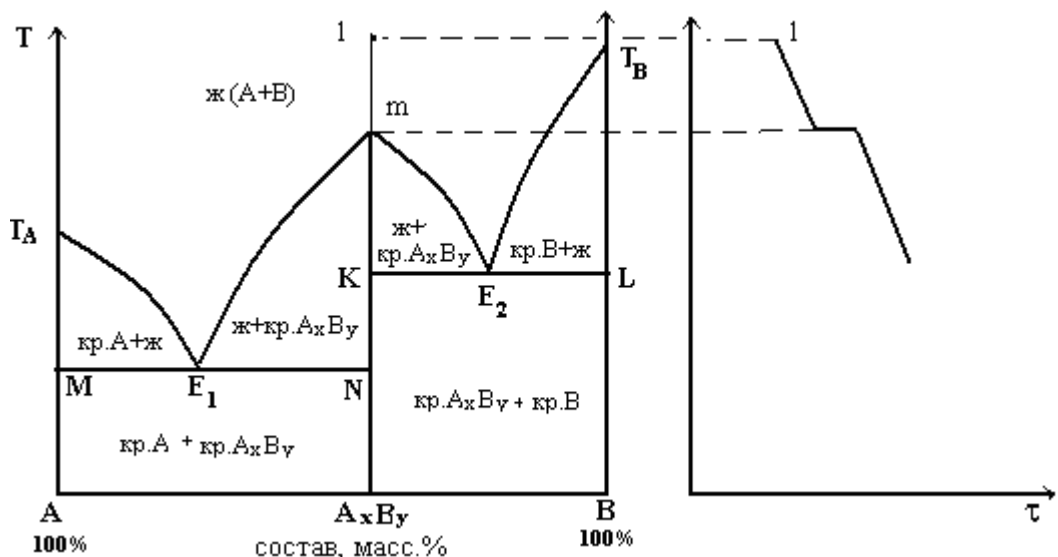


Рис. 3.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения)

подобно кристаллизации расплава чистого компонента.

Данную диаграмму можно рассматривать как состоящую из двух простых независимых эвтектических диаграмм, образованных веществами $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

Третий тип диаграмм

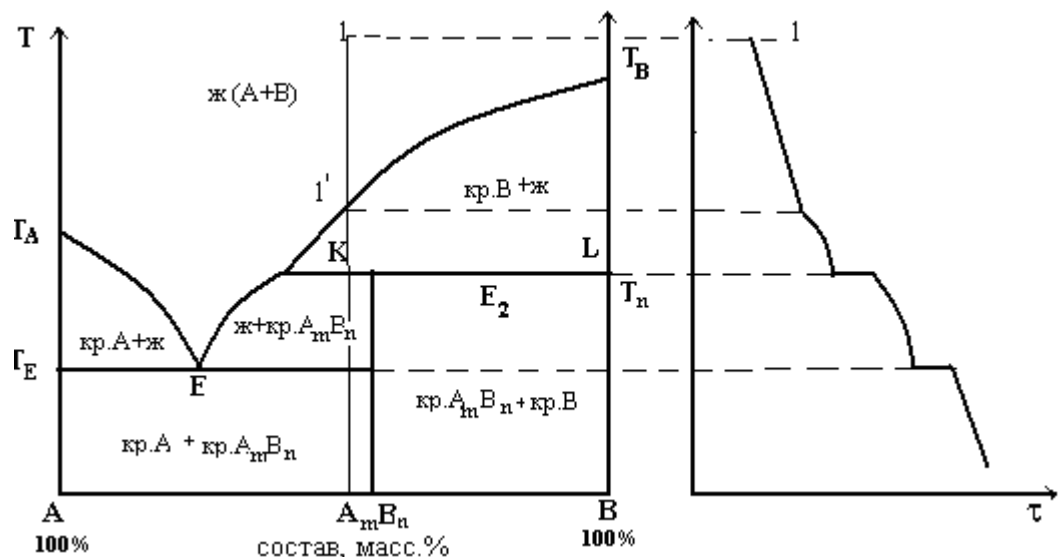


Рис. 3.3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения, плавящегося инконгруэнтно (с разложением)

Компоненты А и В взаимодействуют между собой $mA + nB = A_mB_n$, образуя химическое соединение A_mB_n , которое плавится инконгруэнтно. При инконгруэнтном плавлении состав жидкой фазы не отвечает составу твердой фазы A_mB_n . При нагревании системы разложение A_mB_n происходит при температуре перитектики T_n (линия KL). При охлаждении системы образование A_mB_n происходит на линии перитектики в результате взаимодействия ранее выпавших кристаллов В с жидкостью. Это равновесие является нонвариантным, так как здесь присутствуют 3 фазы. $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

Кристаллизация расплава 1

До температуры T_1 плавно понижается температура расплава. При T_1 начинается кристаллизация компонента В и продолжается до T_n . При температуре перитектики ранее выпавшие кристаллы В полностью растворяются в жидкости, образуя кристаллы A_mB_n , причем жидкость остается в избытке. Температура сохраняется постоянной, благодаря выделению тепла при образовании химического соединения. Кристаллизация A_mB_n продолжается до температуры эвтектики. В ходе кристаллизации состав жидкой фазы меняется по линии 1^1KE . При T_E начинается одновременная кристаллизация веществ А и A_mB_n . При этой температуре она заканчивается. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура смеси кристаллов А и A_mB_n .

Четвертый тип диаграмм

В системах с полной растворимостью компонентов в твердом состоянии из расплавов кристаллизуются не чистые компоненты, а твердые растворы замещения – это растворы, образующиеся при частичном замещении атомов или ионов растворителя в узлах кристаллической решетки атомами или ионами растворяемого вещества (Рис. 3.4.).

В данной диаграмме линия $T_A LT_B$ - линия ликвидус, линия $T_A ST_B$ - солидус.

Кристаллизация расплава 1

При охлаждении расплава 1 при T_2 начинается кристаллизация расплава 1, выделяются первые кристаллы твердого раствора состава 3.

Заканчивается кристаллизация твердого раствора при T_4 . В ходе кристаллизации состав жидкой фазы изменяется по линии 2 5, твердого раствора – по линии 3 4. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов твердого раствора.

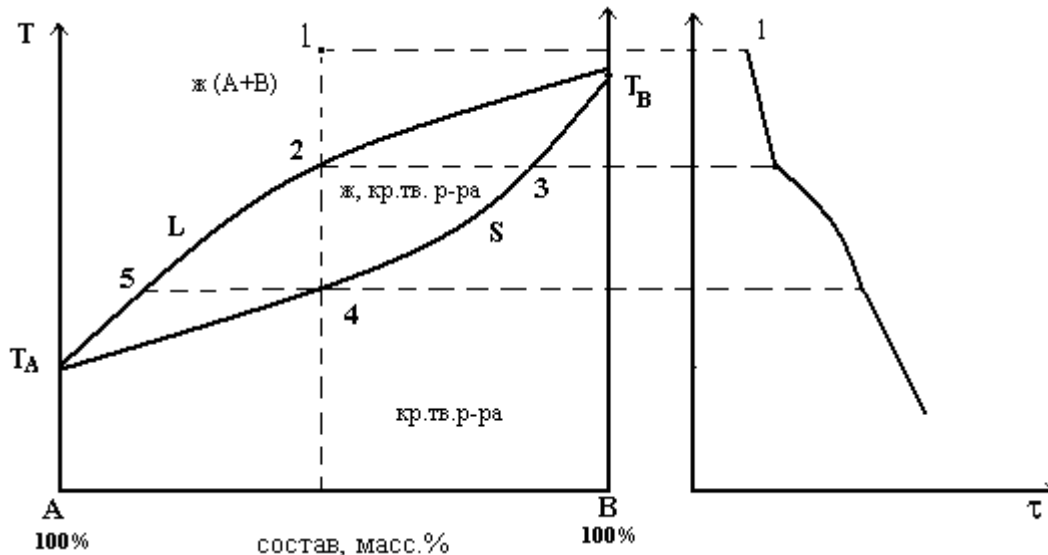


Рис. 3.4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком и твердом состоянии

Пятый тип диаграмм

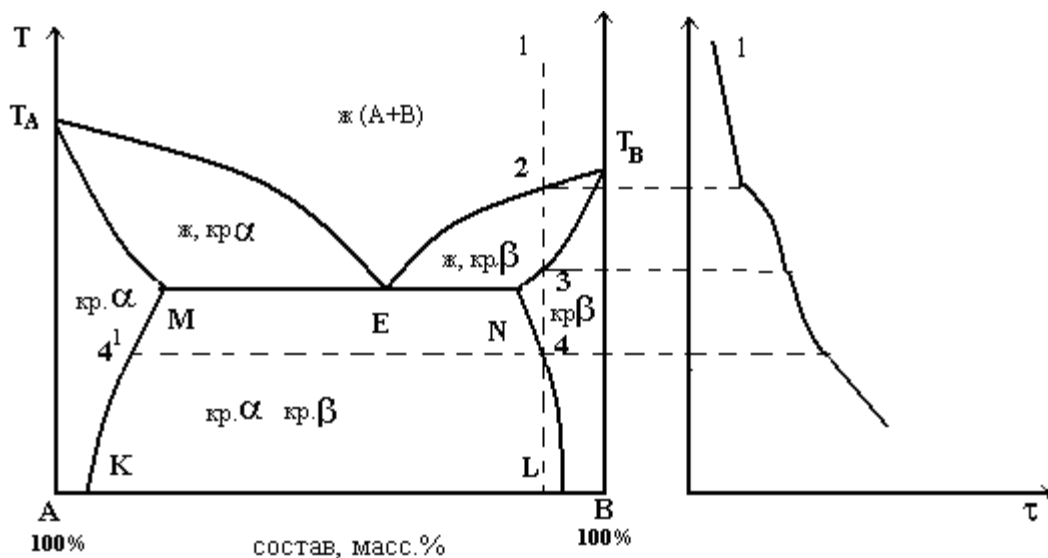


Рис. 3.5. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с полной растворимостью компонентов в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

В системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии при кристаллизации выделяются кристаллы не чистых

компонентов, а твердые растворы внедрения – это растворы, при кристаллизации которых атомы растворяемого компонента размещаются в междуузлиях кристаллической решетки растворителя.

В данной диаграмме кристаллы α - это твердые растворы внедрения В в А; кристаллы β - это твердые растворы внедрения А в В. Линия $T_A E T_B$ - линия ликвидус, линия $T_A M E N T_B$ - линия солидус. Линии МК и LN показывают температурную зависимость растворимости В в А и А в В соответственно в твердом состоянии.

Кристаллизация расплава 1

При охлаждении расплава 1 при T_2 начинают выделяться первые кристаллы твердого раствора β . Кристаллизация продолжается до T_3 . В интервале температур $T_3 \div T_4$ идет охлаждение кристаллов β . При T_4 начинается перекристаллизация твердого раствора β , которая сопровождается небольшим выделением тепла. В результате перекристаллизации выделяются первые кристаллы твердого раствора α состава 4^1 . При дальнейшем охлаждении состав кристаллов β изменяется по линии 4L, кристаллов α - по линии 4^1K .

3.3. Решение типовой задачи

Задача 1. На основании данных о температуре начала кристаллизации системы А – В постройте диаграмму состояния (табл. 3.1). Определите тип полученной диаграммы. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы. Начертите кривые охлаждения, отвечающие содержанию 100, 80, 70 и 40% компонента А в расплавах, и опишите процессы кристаллизации указанных расплавов. Для диаграмм с образованием химического соединения определите химическую формулу соединения. Рассчитайте массу вещества А и В в жидкой и твердой фазе при охлаждении 100 кг плава, содержащего 70% вещества В, до 700 К. Вычислите теплоту плавления вещества А.

Таблица 3.1

%, В	0	10	15	30	40	60	70	85	90	100
Т, К	1000	925	875	720	780	850	800	675	750	800

Решение. На основании данных состав – температура начала кристаллизации строим диаграмму плавкости (рис. 3.6). Полученная диаграмма – это диаграмма состояния двухкомпонентной системы с

образованием одного химического соединения, плавящегося конгруэнтно (без разложения).

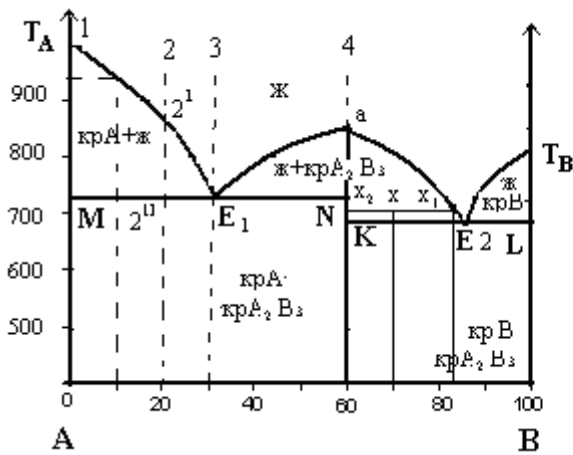


Рис. 3.6. Диаграмма состояния

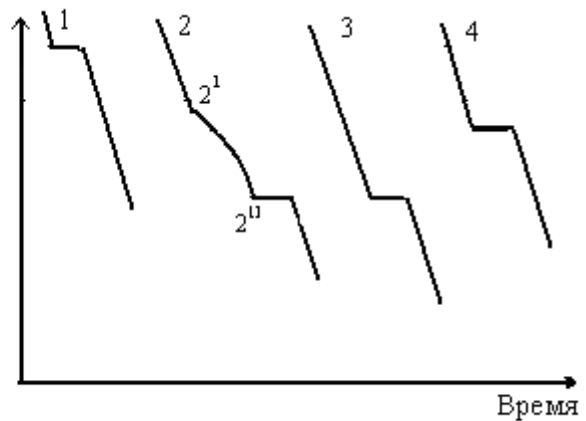


Рис. 3.7. Кривые охлаждения

Определим формулу химического соединения A_xB_y по уравнению

$$x : y = \frac{w, \%A}{M_A} : \frac{w, \%B}{M_B};$$

где $w, \%A$ и $w, \%B$ - соответственно массовые содержания компонентов А и В в процентах, отвечающие составу химического соединения; M_A и M_B - соответственно молярные массы А и В, г/моль.

Состав химического соединения определяем по диаграмме: А – 40%; В – 60%. $M_A=90$ г/моль, $M_B=100$ г/моль.

Тогда $x : y = \frac{40}{90} : \frac{60}{100} = 0,44 : 0,6; \quad x : y = 2 : 3.$

Формула химического соединения имеет вид: A_2B_3 .

Линия $T_A E_1 a E_2 T_B$ - линия ликвидус, на которой начинается кристаллизация при охлаждении системы или заканчивается плавление при нагревании системы. Выше этой линии система гомогенная, жидкая.

Линии MN и KL - линии солидус, на которых заканчивается кристаллизация расплавов при охлаждении или начинается плавление системы при ее нагревании. На линии солидус, называемой эвтектической, в равновесии находятся 3 фазы: жидкость, кристаллы А и A_2B_3 (линия MN) или жидкость, кристаллы В и A_2B_3 (линия KL). Ниже солидус жидкая фаза отсутствует.

Фазы в каждой зоне диаграммы указаны на рис. 3.6, кривые охлаждения расплавов, содержащих указанные количества компонентов,

приведены на рис. 3.7.

Кривая 1 соответствует охлаждению расплава чистого компонента (А – 100%; В – 0%). До 1000 К плавно понижается температура расплава чистого компонента. При 1000 К начинается и заканчивается кристаллизация вещества А. В равновесии находятся 2 фазы: $A_{ж} \Leftrightarrow A_{кр}$. $C = 1 + 1 - 2 = 0$, т.е. система инвариантна. Температура системы остается постоянной, пока не закончится кристаллизация. Это связано с выделением тепла при кристаллизации А, которое полностью компенсирует теплоотвод в окружающую среду. На кривой охлаждения этому процессу соответствует горизонтальный участок. Дальнейшее охлаждение твердого компонента А описывается плавной кривой.

Кривая 2 отвечает охлаждению системы, содержащей 80% А. Кристаллизация расплава 2 начинается при $T = 850$ К (t_2^1). Выделяются первичные кристаллы компонента А. При этом наблюдается уменьшение скорости охлаждения, так как при кристаллизации выделяется теплота плавления. На кривой охлаждения появляется излом. Кристаллизация А продолжается до 720 К. Состав жидкой фазы в ходе кристаллизации изменяется по линии 2^1E_1 . При температуре эвтектики (720 К) из жидкости эвтектического состава (А – 70%; В – 30%) начинается кристаллизация эвтектики – это смесь очень мелких кристаллов А и A_2B_3 , то есть происходит совместная кристаллизация компонентов А и A_2B_3 . Температура остается постоянной, на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении системы понижается температура кристаллов эвтектики.

Кривая 3 отвечает охлаждению расплава эвтектического состава (А – 70%; В – 30%). До температуры эвтектики T_{E_1} (720 К) плавно понижается температура расплава. При 720 К начинается одновременная кристаллизация компонентов А и A_2B_3 из расплава постоянного состава ($t.E_1$). Выделяются кристаллы эвтектики. Температура остается постоянной за счет выделения при кристаллизации большого количества тепла. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура эвтектики.

Кривая 4 отвечает кристаллизации расплава химического соединения (А – 40%; В – 60%). При охлаждении данного расплава кристаллизация

химического соединения начинается и заканчивается при температуре 850 К (т.а). Состав жидкости в ходе кристаллизации не изменяется. Температура постоянна за счет выделения тепла при кристаллизации, которое полностью компенсирует потери тепла при естественном охлаждении системы. На кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. При дальнейшем охлаждении понижается температура кристаллов A_2B_3 .

Для расчета массы жидкой и твердой фазы в системе, содержащей 70% В, при температуре 700 К (т.Х) воспользуемся правилом рычага, согласно которому масса кристаллов химического соединения ($m_{кр.}$) относится к массе жидкости ($m_{ж.}$) так, как отрезок XX_1 относится к отрезку XX_2 . $\frac{m_{кр.}}{m_{ж.}} = \frac{XX_1}{XX_2}$.

Так как общая масса системы равна 100 кг, то обозначив массу кристаллов через x , получим, что масса жидкости равна $100-x$. Длину отрезков определим по оси составов, опустив перпендикуляры из точек пересечения изотермы с линией ликвидус (т.Х₁) и с линией, отвечающей составу химического соединения (т.Х₂). $XX_1 = 12$; $XX_2 = 10$.

$$\frac{x}{100-x} = \frac{12}{10}, \quad X = 54,5 \text{ кг} - \text{масса кристаллов } A_2B_3.$$

Тогда масса жидкости равна $100 - 54,5 = 45,5$ кг.

Для расчета массы веществ А и В в жидкой и твердой фазе необходимо определить состав жидкой и твердой фазы в массовых процентах

Состав жидкой фазы: А – 18%; В - 82% . Содержание А в жидкой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}} \cdot w_A, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 18}{100} = 8,2 \text{ кг}.$$

Тогда масса компонента В в жидкой фазе равна

$$m_B^{\text{ж}} = \frac{m_{\text{ж}} \cdot w_B, \%}{100} = \frac{45,5 \cdot 82}{100} = 37,3 \text{ кг}.$$

Состав твердой фазы: А - 40% ; В - 60%. Содержание компонента А в твердой фазе определяем по уравнению

$$m_A^{\text{тв.}} = \frac{m_{\text{тв.}} \cdot w_A, \%}{100} = \frac{54,5 \cdot 40}{100} = 21,8 \text{ кг}.$$

Тогда $m_B^{\text{тв.}} = m_{\text{тв.}} - m_A^{\text{тв.}} = 54,5 - 21,8 = 32,7$ кг.

Для определения теплоты плавления вещества А воспользуемся

уравнением Шредера. Так как изучаемая система кристаллизуется неизоморфно, то уравнение имеет вид
$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{R(T_{\text{пл.А}})^2 \cdot X_{\text{В}}^{\text{ж}}}{\Delta T_{\text{пл.}}}$$

Для определения ΔT задаемся произвольно расплавом, содержащим небольшую добавку второго компонента (В). Так расплав, содержащий 10%В, будет кристаллизоваться при 925 К. Тогда $\Delta T = T_{\text{пл.А}} - T_{\text{р}} = 1000 - 925 = 75 \text{ К}$.

$$X_{\text{В}}^{\text{ж}} = \frac{w_{\text{В}}, \% / M_{\text{В}}}{(w_{\text{В}}, \% / M_{\text{В}}) + (w_{\text{А}}, \% / M_{\text{А}})} = \frac{10/100}{(10/100) + (90/100)} = 0,091.$$

Подставив полученные данные в уравнение Шредера, рассчитаем теплоту плавления А.

$$\Delta H_{\text{пл.А}} = \frac{8,31 \cdot 1000^2 \cdot 0,091}{75} = 10,08 \text{ кДж/моль.}$$

3.4. Многовариантная задача для контрольных работ

На основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы А – В (табл. 3.2) постройте диаграмму фазового состояния. Определите тип полученной диаграммы. Если в системе образуется химическое соединение, то определите формулу этого соединения. Опишите фазовые переходы на основных линиях диаграммы и укажите фазовый состав в каждой зоне диаграммы.

Начертите все типы кривых охлаждения, возможных в данной системе. Укажите, каким составам на диаграмме эти кривые отвечают, и опишите их.

Определите, при какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий «а»% компонента А (табл. 3.3). При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце кристаллизации системы.

Найдите, при какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий «в»% компонента А (табл. 3.3). При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель плава? Рассчитайте число степеней свободы в начале и в конце плавления системы.

Рассчитайте массу компонента А и В в жидком и твердом состоянии при охлаждении 10кг плава, содержащего «с»% компонента А, до T_1 (табл. 3.3). Определите число степеней свободы для этой системы.

Вычислите теплоты плавления компонентов А и В.

Температурные данные начала кристаллизации двухкомпонентных систем разного состава

Таблица 3.2.

вариант	состав	пара- метры	Зависимость температуры начала кристаллизации (Т) от содержания компонента В, вес. %											
			0	5	11	15	25	30	40	51	60	80	100	
1-10	A-Mn	B												
	B-Si	T	1523	1473	1348	1475	1600	1553	1490	1409	1500	1623	1693	
11-20	A-Mg	B	0	10	20	30	40	50	60	65	79	90	100	
	B-Ca	T	923	873	791	875	943	980	1000	950	718	983	1123	
21-30	A-Mg	B	0	10	20	39	45	57	65	75	85	90	100	
	B-Sn	T	923	913	880	800	865	973	1025	1070	700	470	505	

Составы и температуры систем для выполнения расчетов по диаграммам

Таблица 3.3.

Вариант	T ₁ ,K	a	в	с	Вариант	T ₁ ,K	a	в	с	Вариант	T ₁ ,K	a	в	с
1	1625	95	45	5	11	820	70	25	90	21	750	5	35	20
2	1600	85	65	10	12	820	95	15	75	22	860	10	95	75
3	1500	80	40	15	13	830	10	85	70	23	870	15	90	90
4	1450	70	30	20	14	850	35	90	60	24	875	20	80	95
5	1450	75	25	30	15	900	90	25	50	25	700	25	85	20
6	1450	90	65	65	16	750	80	55	30	26	600	30	70	20
7	1420	30	15	70	17	760	15	45	20	27	870	35	75	80
8	1400	65	20	95	18	770	25	80	10	28	870	40	15	90
9	1450	60	10	15	19	900	30	70	5	29	860	55	25	50
10	1440	20	55	65	20	800	65	10	45	30	860	90	65	40

4. Поверхностные явления

Поверхностные явления сопровождают гетерогенные процессы, которые лежат в основе металлургической, коксохимической, огнеупорной и других отраслях промышленности.

По своим физико – химическим свойствам поверхность раздела, на которой протекают гетерогенные процессы, резко отличается от свойств внутренних областей двух граничащих фаз. Поверхностные молекулы имеют избыточную энергию, которую называют поверхностной энергией. Она и является причиной возникновения на границе раздела фаз специфических поверхностных явлений, к которым относятся адсорбция, поверхностное натяжение, смачивание.

4.1. Адсорбция

Адсорбция – это самопроизвольный процесс изменения концентрации одного из компонентов гетерогенной системы на поверхности раздела фаз.

Адсорбция может возникать на границе раздела различных гетерогенных систем: газ – твердое тело, раствор – твердое тело и газ – раствор. Величина адсорбции зависит от структуры, удельной поверхности твердого адсорбента, концентрации или давления адсорбтива, температуры и ряда других факторов.

Твердые адсорбенты должны иметь большую удельную поверхность.

$$S_{\text{уд.}} = \frac{S}{m}, \quad (4.1)$$

где $S_{\text{уд.}}$ - поверхность 1 г адсорбента, м²/г; S- суммарная поверхность данной массы (m) адсорбента.

Удельная поверхность твердого адсорбента, который адсорбирует газ, может быть рассчитана по уравнению

$$S_{\text{уд.}} = \frac{S_0 \cdot V_m \cdot N_A}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot m}, \quad (4.2)$$

где V_m - объём газа, который полностью заполняет поверхность 1 г адсорбента, м³; N_A - число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; m - масса адсорбента, г; $22,4 \cdot 10^{-3}$ – объём 1 моль газа, м³; S_0 - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбтива, м².

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}, \quad (4.3)$$

где Γ_{∞} - предельная адсорбция, моль/м².

Количественная зависимость величины адсорбции от давления газа или концентрации выражается изотермой адсорбции Ленгмюра.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot P}{1 + k \cdot P}, \quad (4.4)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C}, \quad (4.5)$$

где Γ - величина адсорбции, которая показывает количество вещества, адсорбированного единицей поверхности адсорбента или единицу массы адсорбента, (кмоль/г) кмоль/м²; Γ_{∞} - величина предельной адсорбции, показывающая количество вещества, адсорбированного единицей массы или поверхности адсорбента, соответствующее полному заполнению всех активных центров, кмоль/м² (кмоль/г); P - равновесное парциальное давление адсорбтива, Па; C - равновесная концентрация адсорбтива, кмоль/м³; k - константа адсорбционного равновесия, м³/кмоль или 1/Па.

Предельная адсорбция и константа адсорбционного равновесия зависят от природы компонентов системы и не зависят от давления (концентрации) адсорбтива и температуры.

Математической обработкой уравнение Ленгмюра можно преобразовать в форму

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} \cdot \frac{1}{P}, \quad (4.6)$$

которая является уравнением прямой в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$. Полученное

уравнение позволяет определить предельную адсорбцию и константу адсорбционного равновесия с помощью графика (рис. 4.1). Отрезок, который

отсекает прямая на оси ординат $\left(\frac{1}{\Gamma_{\infty}}\right)$, позволяет определить предельную

адсорбцию, а угловой коэффициент прямой $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} = \text{tg}\alpha$ - константу

адсорбционного равновесия ($\text{tg}\alpha = \frac{BC}{AB}$).

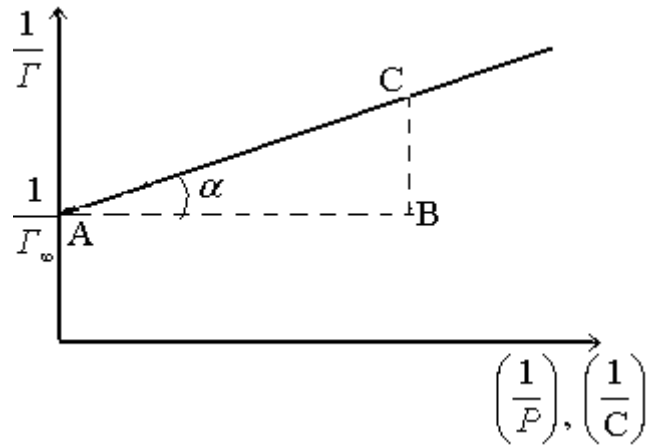


Рис. 4.1. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Зависимость величины адсорбции от давления выражается уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma = k \cdot P^{\frac{1}{n}}, \quad (4.7)$$

где k и n - постоянные величины для данного адсорбента при данной температуре.

Количество вещества, адсорбированного из раствора 1 г адсорбента, рассчитывается по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (4.8)$$

где C_0 - начальная концентрация раствора, кмоль/м³; C - концентрация раствора после установления адсорбционного равновесия, кмоль/м³; V - объём раствора, из которого происходит адсорбция, см³; m - масса адсорбента, г.

Связь между избытком адсорбтива в поверхностном слое (Γ), концентрацией вещества (C) в растворе и его поверхностным натяжением (σ) на границе раздела газ – раствор при постоянной температуре описывается уравнением Гиббса

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (4.9)$$

где $-\frac{d\sigma}{dC}$ - поверхностная активность вещества, Дж · м / кмоль.

Если с ростом концентрации поверхностное натяжение возрастает, то

$\frac{d\sigma}{dC} > 0$, а $\Gamma < 0$. Таким образом, концентрация вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в объёме раствора. В системе протекает отрицательная адсорбция.

Если же поверхностное натяжение с ростом концентрации вещества уменьшается, то $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, а $\Gamma > 0$. В таких условиях концентрация вещества в поверхностном слое будет больше, чем в объёме раствора, т.е. адсорбция положительна. Если поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации вещества, то $\frac{d\sigma}{dC} = 0$, и $\Gamma = 0$. Концентрация вещества в поверхностном слое и в объёме будет одинакова, а адсорбция в системе не протекает.

При введении в раствор поверхностно – активных веществ (ПАВ) поверхностное натяжение жидкости уменьшается. При незначительных концентрациях ПАВ поверхностное натяжение раствора уменьшается прямо пропорционально концентрации.

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = k \cdot C, \quad (4.10)$$

где $\Delta\sigma$ - уменьшение поверхностного натяжения раствора, Дж/м²; σ_0 и σ - соответственно поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора, Дж/м²; C - концентрация поверхностно – активного вещества, кмоль/м³; k - константа, Дж · м / кмоль.

При относительно больших концентрациях ПАВ снижение поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации описывается эмпирическим уравнением Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + v \cdot C), \quad (4.11)$$

где a - константа, которая слабо зависит от природы поверхностно – активного вещества (одинакова для данного гомологического ряда), Дж/м²; v - удельная капиллярная постоянная, характерная для каждого ПАВ, м³/кмоль.

Адсорбция на поверхности раздела раствор – газ зависит от строения и размера молекул ПАВ. По правилу Дюкло – Траубе поверхностная активность водных растворов гомологического ряда предельных жирных кислот на границе раздела раствор – воздух тем выше, чем больше длина

углеводородного радикала. В среднем поверхностная активность кислоты возрастает в 3,2 раза на каждую группу $-\text{CH}_2$.

Среди теорий, объясняющих механизм протекания процесса адсорбции, наиболее универсальной является теория БЭТ, которая была разработана в 1935 – 1940 г.г. Брунауэром, Эмметом и Теллером. Для многослойной адсорбции авторы вывели уравнение изотермы адсорбции.

$$V = V_m \frac{k \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + k \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)}, \quad (4.12)$$

где V - объём адсорбированного газа, $\text{м}^3 / \text{г}$; V_m - объём адсорбированного газа при заполнении поверхности адсорбента плотным мономолекулярным слоем адсорбента, $\text{м}^3 / \text{г}$; P и P_s - соответственно равновесное давление адсорбированного газа и давление насыщенного пара при данной температуре, Па; k - константа адсорбционного равновесия.

4.2. Смачивание

Явление смачивания обусловлено величиной межфазной свободной энергии и соотношением сил когезии и адгезии, действующих между фазами. Когезия – это сила притяжения между одинаковыми молекулами фазы. Адгезия – эта сила, которая действует между молекулами, находящимися в разных фазах.

Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то преобладают силы адгезии и жидкость растекается по поверхности твердого тела, то есть смачивает его.

Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами твердого тела, то преобладают силы когезии и жидкость не растекается по поверхности твердого тела.

Смачивание твердого тела характеризуется краевым углом смачивания (θ), который можно определить по уравнению Юнга

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{Т-Г}} - \sigma_{\text{Т-Ж}}}{\sigma_{\text{Ж-Г}}}, \quad (4.13)$$

где $\sigma_{\text{Т-Г}}$ - поверхностная энергия на границе раздела твердое тело – газ, которая пытается растянуть каплю вдоль поверхности твердого тела; $\sigma_{\text{Т-Ж}}$ - межфазная поверхностная энергия на границе твердое тело – жидкость,

которая пытается стянуть каплю; $\sigma_{ж-г}$ - поверхностное натяжение жидкости.

Если $\sigma_{т-г} > \sigma_{т-ж}$, то твердое тело будет смачиваться жидкостью, краевой угол смачивания будет острым. При полном смачивании $\theta = 0^\circ$, а $\cos 0 = 1$. Чтобы жидкость растекалась и смачивала поверхность твердого тела, необходимо, чтобы энергия системы уменьшалась.

Если $\sigma_{т-г} < \sigma_{т-ж}$, то жидкость растекаться не будет. При этом краевой угол смачивания будет тупым. Жидкость совсем не смачивает поверхность твердого тела, если $\theta = 180^\circ$, а $\cos 180 = -1$.

На краевой угол смачивания влияет химическая природа жидкости, природа и структура поверхности твердого тела, наличие тонких оксидных пленок на его поверхности, наличие примесей, которые загрязняют поверхность и т.д.

На явлении избирательного смачивания основано обогащение ряда полезных ископаемых: железных руд, угля. Этот процесс называется флотацией. Для обогащения руды используют пенную флотацию, суть которой состоит в том, что в суспензию минерала (флотационную пульпу) вводят пузырьки воздуха. Всплывая, пузырьки воздуха собирают на своей поверхности те частички руды, на которых вода образует большой краевой угол, то есть не смачивает их. В результате на поверхности пульпы образуется минерализованная пена, насыщенная частичками руды, которую снимают специальным приспособлением. Частицы пустой породы хорошо смачиваются водой и оседают на днище агрегата. Оптимальный размер частиц при обогащении составляет 0,01 – 0,15 мм. Таким образом, обогащение руды происходит за счет различного смачивания частиц руды и пустой породы.

4.3. Решение типовых задач

Задача 1. 50 см³ 0,2н раствора уксусной кислоты смешали с 5 г активированного угля. После достижения адсорбционного равновесия на титрование 10 см³ раствора кислоты пошло 15 см³ 0,1н раствора NaOH. Определите величину адсорбции кислоты 1 г активированного угля.

Решение. Величину адсорбции уксусной кислоты активированным углем вычислим по уравнению (4.8)

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m \cdot 1000}.$$

Концентрацию раствора уксусной кислоты после установления адсорбционного равновесия вычислим по уравнению

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{к-ты}}} = \frac{0,1 \cdot 15}{10} = 0,15 \text{ моль – экв/л.}$$

Подставим в уравнение (4.8) числовые значения и получим

$$\Gamma = \frac{(0,2 - 0,15) \cdot 50}{5 \cdot 1000} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль – экв/г.}$$

Таким образом, 1 г активированного угля адсорбирует $5 \cdot 10^{-4}$ моль – экв уксусной кислоты.

Задача 2. При давлениях 31900, 130500 и 290000 Па величина адсорбции аргона коксовым углем при 195 К составляет 5,0; 15,4 и 24,0 мг/г. Определите величину предельной адсорбции аргона и константу адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра.

Решение. Определим постоянные величины уравнения Ленгмюра графическим методом с помощью уравнения (4.6)

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} \cdot \frac{1}{P},$$

которое является уравнением прямой в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$.

Для построения графика в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{P}\right)$ рассчитаем величины

$$\frac{1}{\Gamma} \text{ и } \frac{1}{P}.$$

$\frac{1}{\Gamma}$, г/мг	0,2	0,06	0,04
$\frac{1}{P} \cdot 10^5$, 1/Па	3	0,7	0,3

Отрезок, который отсекает прямая на оси ординат $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, позволяет определить величину предельной адсорбции: $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} = 0,012$ г/мг, тогда

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0,012} = 83,3 \text{ г/мг.}$$

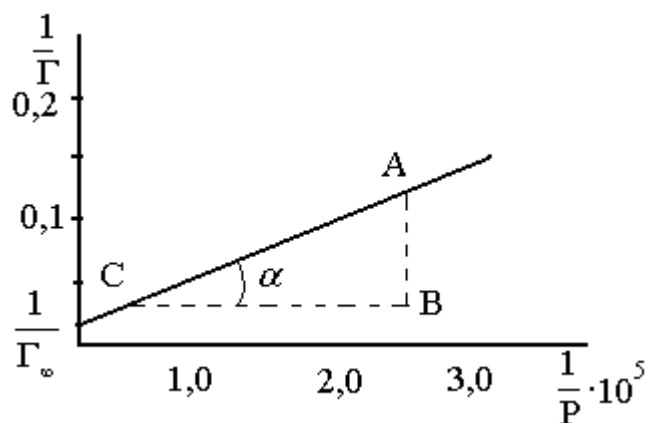


Рис. 4.2. Изотерма адсорбции

Угловым коэффициентом прямой $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} = \operatorname{tg} \alpha$ позволяет вычислить константу адсорбционного равновесия. Рассчитаем тангенс угла наклона прямой

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{AB}{BC} = \frac{0,14}{2,3 \cdot 10^{-5}} = 6086.$$

Таким образом $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot k} = 6086$, откуда $k = \frac{1}{83,3 \cdot 6086} = 1,97 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

Задача 3. Рассчитайте величину адсорбции масляной кислоты при 298К на границе раздела водный раствор – воздух с концентрацией кислоты 0,15 кмоль/м³. Установлено, что при концентрациях масляной кислоты 0,000; 0,021; 0,050; 0,104; 0,246; и 0,489 кмоль/м³ поверхностное натяжение раствора составляет 0,074; 0,069; 0,064; 0,060; 0,051 и 0,044 Дж/м² соответственно.

Решение. Величину адсорбции масляной кислоты определим по уравнению Гиббса (4.9)

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

Определим поверхностную активность кислоты $(-\frac{d\sigma}{dC})$ графическим методом, для чего по экспериментальным данным строим график зависимости поверхностного натяжения раствора кислоты от её концентрации, $\sigma = f(C)$.

К полученной кривой через точку, соответствующую заданной концентрации кислоты (0,15 кмоль/м³), проведем касательную.

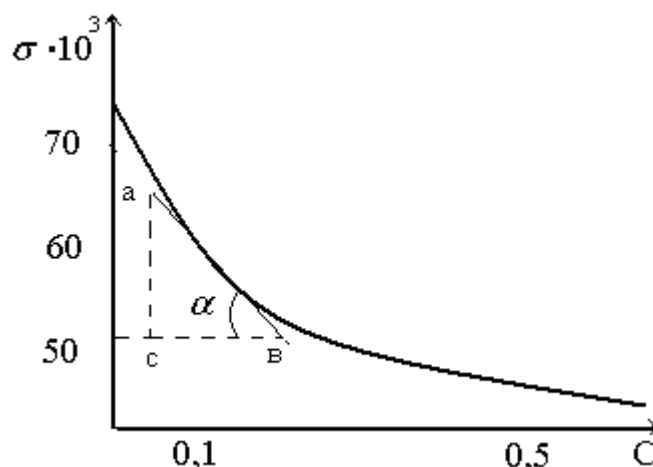


Рис. 4.3. Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации

Поверхностная активность кислоты будет равна тангенсу угла наклона этой касательной

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg}\alpha = \frac{ac}{bc} = \frac{0,065 - 0,053}{0,25 - 0,05} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{кмоль}.$$

Подставим числовые значения в уравнение (4.9) и получим величину адсорбции

$$\Gamma = \frac{0,15}{8,31 \cdot 298} \cdot 6 \cdot 10^{-2} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2.$$

Задача 4. Какой объём аммиака адсорбируется на поверхности 45 г активированного угля при 273 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па, если при этом вся поверхность угля полностью покрывается молекулами NH_3 . Поверхность 1 г активированного угля составляет 1000 м^2 . Молекулы газа касаются друг друга в поверхности так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата. Диаметр молекулы NH_3 равен $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Решение. Объём адсорбированного газа рассчитаем по формуле (4.2)

$$V_m = \frac{S_{\text{уд.}} \cdot m \cdot 22,4}{N_A \cdot S_0}.$$

Площадь, приходящаяся на 1 молекулу, вычислим по уравнению

$$S_0 = d^2 = (3 \cdot 10^{-10})^2 = 9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Подставим числовые значения в формулу (4.2) и получим объём адсорбированного газа

$$V_m = \frac{1000 \cdot 45 \cdot 22,4}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^{20}} = 18,6 \text{ л.}$$

Таким образом, для полного покрытия поверхности угля необходимо 18,6 л аммиака.

Задача 5. Используя уравнение изотермы адсорбции теории БЭТ, рассчитайте объём аргона, который адсорбируется 1 г платинового катализатора при 100 К и 120 Па. Давление насыщенного пара аргона - 380 Па. Объём аргона, покрывающий поверхность катализатора плотным монослоем, составляет 0,2 см³/г, а константа адсорбционного равновесия равна 191.

Решение. Объём адсорбированного аргона рассчитаем по уравнению (4.12)

$$V = V_m \frac{k \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \cdot \left(1 + k \frac{P}{P_s} - \frac{P}{P_s}\right)}$$

Подставим в уравнение числовые значения и получим

$$V = 0,2 \frac{191 \frac{120}{380}}{\left(1 - \frac{120}{380}\right) \cdot \left(1 + 191 \frac{120}{380} - \frac{120}{380}\right)} = 0,289 \text{ см}^3 / \text{г.}$$

Таким образом, при 100 К и 120 Па 1 г платинового катализатора адсорбирует 0,289 см³ аргона.

4.4. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Используя уравнение Ленгмюра, определите величину адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 100 Па, если предельная адсорбция равна $36,9 \cdot 10^{-9}$ кг/кг, а константа адсорбционного равновесия – 0,156.
2. Используя уравнение теории БЭТ, рассчитайте объём криптона, покрывающий поверхность платинового катализатора в один слой, если при 65,46 Па катализатор адсорбирует 0,41 см³/г газа (адсорбция многослойна). Давление насыщенного пара криптона - 342,46 Па, константа уравнения - 150.
3. Константы уравнения Шишковского для водного раствора валериановой

кислоты при 273 К $a=14,72 \cdot 10^{-3}$; $v=10,4$. Концентрация раствора $0,4 \text{ кмоль/м}^3$. Определите поверхностное натяжение раствора, если поверхностное натяжение воды в этих условиях составляет $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

4. При давлении 665, 1333, 3990, 9970, 13300 и 26600 Па адсорбция углекислого газа на цеолите при 298 К равна 0,079; 0,112; 0,154; 0,174; 0,178 и 0,189 кмоль/кг соответственно. Используя графический метод, определите предельную адсорбцию и константу в уравнении Ленгмюра.

5. По экспериментальным данным, полученным при 298К, постройте график зависимости поверхностного натяжения масляной кислоты (σ) от концентрации (c). Определите поверхностную активность и адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела раствор-воздух при концентрации $c_x=0,05 \text{ кмоль/м}^3$.

$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	74,0	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,1
$c, \text{ кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,05	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,49

6. Какой объём кислорода при 273К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ могут адсорбировать 150г перлита, если активная поверхность адсорбента составляет 85%, а кислород адсорбируется монослоем? Поверхность перлита $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр молекулы кислорода – 0,39 нм. Молекулы кислорода касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

7. Сколько литров аммиака при 273К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ может адсорбироваться на поверхности 45 г активированного угля, если вся поверхность его полностью покрыта аммиаком? Поверхность 1 г угля 1000 м^2 , а диаметр молекулы аммиака $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

8. Концентрация водного раствора валериановой кислоты - $0,4 \text{ кмоль/м}^3$. Поверхностное натяжение раствора - $51,33 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, воды - $75,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Найдите константу «а» уравнения Шишковского при 273К, если константа $v=10,4$.

9. По экспериментальным данным, полученным при 298К, постройте график зависимости поверхностного натяжения масляной кислоты (σ) от концентрации (c). Определите поверхностную активность и адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела раствор-воздух при концентрации $c_x=0,1 \text{ кмоль/м}^3$.

$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	74,0	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,1
$c, \text{кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,05	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,49

10. Найдите площадь (м^2), приходящуюся на одну молекулу анилина на поверхности раздела водный раствор – воздух, если предельная адсорбция равна $6,0 \cdot 10^{-9}$ кмоль/ м^2 .

11. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте величину предельной адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 100Па, если в этих условиях величина адсорбции составляет $34,68 \cdot 10^{-9}$ кг/кг, а константа адсорбционного равновесия равна 0,156.

12. Константы уравнения Шишковского для водного раствора валериановой кислоты при 273К $a=14,72 \cdot 10^{-3}$; $b=10,4$. Концентрация раствора - 0,4кмоль/ м^3 . Определите поверхностное натяжение воды в этих условиях, если поверхностное натяжение раствора составляет $51,38 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

13. Вычислите количество водорода, измеренного при стандартных условиях, которое адсорбируется 100мл адсорбента, если площадь его поверхности $850 \text{ м}^2/\text{мл}$, причем 95% поверхности является активной. Диаметр молекул водорода 27нм. Адсорбция однослойная. Адсорбированные молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

14. Концентрация водного раствора изомасляной кислоты при 291К $0,5 \text{ кмоль/м}^3$. Поверхностное натяжение раствора - $17,43 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а воды - $72,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определите константу «а» уравнения Шишковского, если константа $b=19,6$.

15. Концентрация водного раствора валериановой кислоты - $0,4 \text{ кмоль/м}^3$. Поверхностное натяжение раствора - $51,38 \cdot 10^{-3}$ Н/м, воды - $75,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Найдите константу «в» в уравнении Шишковского, если константа $a=14,72 \cdot 10^{-3}$ при 273К.

16. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте объём криптона, адсорбируемый при 77,5 К и 91,23 Па 1 г серебряного (адсорбция многослойная). Давление насыщенного пара криптона - 342,46Па, объём, занимаемый сплошным монослоем газа, $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$, константа уравнения - 136.

17. По экспериментальным данным, полученным при 298К, постройте график зависимости поверхностного натяжения масляной кислоты (σ) от концентрации (c). Определите поверхностную активность и адсорбцию

масляной кислоты на поверхности раздела «раствор-воздух» при концентрации $c_x = 0,22 \text{ кмоль/м}^3$.

$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	74,0	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,1
$c, \text{ кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,05	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,49

18. При давлении 6650, 13300, 19250, 26000, 39900 и 66500 Па адсорбция этана на цеолите при 298 К равна 0,0020, 0,00237, 0,00253, 0,00263, 0,00277 и 0,00284 кмоль/кг соответственно. Используя графический метод, определите предельную адсорбцию и константу уравнения Ленгмюра.

19. Константы уравнения Шишковского для водного раствора изомасляной кислоты при 291К равны $a = 23 \cdot 10^{-3}$ и $b = 19,6$. Поверхностное натяжение воды в этих условиях - $72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Вычислите, при какой концентрации поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор – воздух будет равно $60 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

20. Какой объем кислорода при 273К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ могут адсорбировать 100г перлита, если активная поверхность адсорбента составляет 75%, а кислород адсорбируется монослоем? Поверхность перлита $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр молекулы кислорода – 0,387нм. Молекулы кислорода касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

21. По экспериментальным данным, полученным при 298К, постройте график зависимости поверхностного натяжения масляной кислоты (σ) от концентрации (c). Определите поверхностную активность и адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела «раствор-воздух» при концентрации $c_x = 0,28 \text{ кмоль/м}^3$.

$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$	74,0	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,1
$c, \text{ кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,05	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,49

22. При давлении 13290, 19250, 25900, 39950 и 66450Па адсорбция этана на цеолите при 298К равна 0,00237, 0,00253, 0,00263, 0,00277 и 0,00284 кмоль/кг соответственно. Используя графический метод, определите предельную адсорбцию и константу уравнения Ленгмюра.

23. По экспериментальным данным, полученным при 298К, постройте график зависимости поверхностного натяжения масляной кислоты (σ) от концентрации (c). Определите поверхностную активность и адсорбцию

масляной кислоты на поверхности раздела «раствор-воздух» при концентрации $c_x=0,34$ кмоль/м³.

$\sigma \cdot 10^3, \text{Н/м}$	74,0	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,1
$c, \text{кмоль/м}^3$	0,00	0,021	0,05	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,49

24. Константы уравнения Шишковского для водного раствора изомасляной кислоты при 291К $a=23,0 \cdot 10^{-3}$, $v=19,6$. Поверхностное натяжение воды в этих условиях равно $72,1 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Найдите поверхностное натяжение раствора, если его концентрация $0,5$ кмоль/м³.

25. Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность серебряного катализатора, если при 77,5К и 91,23Па на нем адсорбируется $0,195$ см³/г криптона. Площадь одной молекулы криптона - $19,5 \cdot 10^{-20}$ м², плотность криптона - 3,74г/л, давление насыщенного пара криптона - 342,64Па. Константа уравнения равна 136. Адсорбция многослойна.

26. 25 мл 0,2Н раствора уксусной кислоты смешали с 3 г активированного угля. После достижения равновесия на титрование 5 см³ раствора кислоты пошло 10 см³ 0,05Н раствора NaOH. Чему равна величина адсорбции?

27. Определите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раствора при 298 К, если поверхностное натяжение раствора равно $63,7 \cdot 10^{-3}$ н/м при концентрации кислоты $0,060$ кмоль/м³, а поверхностное натяжение чистой воды в этих условиях $74,01 \cdot 10^{-3}$ н/м.

28. Определите величину предельной адсорбции (кмоль/м²) и константу адсорбции, используя экспериментальные данные. Адсорбция описывается уравнением Ленгмюра.

Р, Па	6650	13300	26600	39900	53200	86500
Г, моль/кг	0,070	0,091	0,102	0,107	0,117	0,127

29. Предельная адсорбция бензола на активированном угле составляет $0,15$ моль/кг. Определите активную удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой бензола, составляет $49 \cdot 10^{-20}$ м².

30. Предельная адсорбция изоамилового спирта на активированном угле при 273 К составляет $0,003$ моль/г. Удельная поверхность адсорбента – 1000 м²/г. Определить площадь, занимаемую одной молекулой спирта на поверхности адсорбента.

5. Химическая кинетика

5.1. Скорость химической реакции. Кинетическая классификация и кинетические уравнения реакций

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Постепенно концентрация реагирующего вещества в единицу времени уменьшается, а, следовательно, уменьшается и скорость реакции от определенной величины до нуля.

Средняя скорость химической реакции за определенный промежуток времени $\tau_1 \div \tau_2$ равна

$$\bar{V} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (5.1)$$

где C_1 - концентрация реагирующего вещества в момент времени τ_1 ; C_2 - концентрация этого же вещества к моменту времени τ_2 ; ΔC - изменение концентрации реагирующего вещества за промежуток времени $\Delta \tau$.

Истинную скорость реакции в данный момент времени можно рассчитать по уравнению

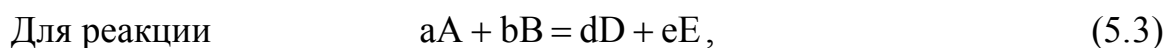
$$V = \pm \frac{1}{n} \cdot \frac{dC}{dt}, \quad (5.2)$$

где dC - бесконечно малое изменение концентрации реагирующего вещества за бесконечно малый промежуток времени dt .

Скорость реакции всегда считают положительной величиной. В том случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации исходного вещества в единицу времени, $(C_2 - C_1) < 0$, правую часть уравнений (5.1) и (5.2) нужно брать со знаком минус, а в случае, когда скорость реакции определяют по изменению концентрации продукта реакции, правую часть уравнений следует брать со знаком плюс.

Скорость гомогенной реакции зависит от природы, концентрации реагирующих веществ, температуры и природы катализатора.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



протекающей в одну стадию (для элементарных реакций), скорость в соответствии с законом действующих масс равна

$$V = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (5.4)$$

где C_A и C_B - концентрации веществ А и В в определенный момент времени, кмоль/м³; а и b -стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k - константа скорости реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и численно равна скорости реакции при условии, что концентрации реагентов или произведение их концентраций $C_A \cdot C_B$ равно единице. При постоянной температуре константа скорости реакции – постоянная величина и может характеризовать реакцию, а скорость реакции за определенный промежуток времени изменяется и в качестве характеристики реакции не пригодна.

В уравнение закона действующих масс входят все вещества, концентрации которых изменяются в ходе реакции. Если вещество твердое, находится в избытке или является растворителем, то его концентрация практически не меняется в ходе реакции.

В общем случае скорость реакции (5.3) равна

$$V = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (5.5)$$

то есть показатели степеней при концентрациях не равны стехиометрическим коэффициентам вследствие того, что реакции с числом реагирующих частиц больше трех протекает в несколько стадий. В этом случае скорость реакции определяется самой медленной стадией.

Различают порядок и молекулярность реакции. Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. Как правило, под молекулярностью понимают число частиц, взаимодействующих в лимитирующей стадии, то есть в стадии, определяющей скорость реакции. Вероятность столкновения более двух реагирующих молекул невероятно мала, поэтому тримолекулярные реакции встречаются редко. Реакции большей молекулярности практически не встречаются. Большинство реакций – это сложные реакции, которые состоят из одно- или двумолекулярных реакций, протекающих последовательно или параллельно.

Порядок реакции определяется суммой показателей степеней при концентрациях в уравнении закона действующих масс (5.4). По этому признаку реакции делятся на реакции первого, второго и третьего порядка. Для реакции (5.3) порядок реакции равен $(a + b)$.

Для простых (элементарных) химических реакций, которые протекают в соответствии с законом действующих масс, молекулярность и порядок реакции совпадают. Если одно из реагирующих веществ (например В) находится в большом избытке, то его концентрация во времени практически не изменяется и в уравнении (5.4) можно принять $C_B = \text{const}$. В этом случае скорость реакции практически зависит только от концентрации вещества А.

$$V = k \cdot C_A^a, \quad (5.6)$$

Порядок реакции $n = a$, а молекулярность равна $(a + b)$.

Не совпадают порядок и молекулярность также для гетерогенных, каталитических и других сложных реакций.

Порядок реакции может быть целым, дробным и нулевым.

Порядок реакции можно определить методом расчета скорости реакции. В этом методе в соответствующие кинетические уравнения реакции первого, второго и третьего порядков (табл. 5.1) подставляют экспериментальные данные для различных концентраций реагирующих веществ. Реакцию считают реакцией того порядка, для которого получены практически одинаковые значения константы скорости.

Порядок реакции можно определить так же методом расчета периода полураспада (интегральный метод Оствальда – Нойеса) по уравнению

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2(1)} - \lg \tau_{1/2(2)}}{\lg C_{o,2} - \lg C_{o,1}} + 1, \quad (5.7)$$

где $\tau_{1/2(1)}$ и $\tau_{1/2(2)}$ - периоды полураспада при начальной концентрации реагирующих веществ $C_{o,1}$ и $C_{o,2}$.

Дифференциальный метод Вант – Гоффа позволяет определить не только целые, но и дробные порядки. По этому методу

$$n = \frac{\lg V_1 - \lg V_2}{\lg C_{o,1} - \lg C_{o,2}}, \quad (5.8)$$

где V_1 и V_2 - скорости реакции при концентрации исходного вещества $C_{o,1}$ и $C_{o,2}$.

Таблица 5.1

Кинетические уравнения необратимых реакций различных порядков

№ п/п	Порядок реакции	Ед. измерения константы скорости	Период полураспада	Кинетические уравнения	Координаты прямолинейной графической зависимости
1.	Нулевой, $V = k$	кмоль/м ³ · с	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2 \cdot k}$	$k = \frac{C_0 - C}{\tau}$	$C = f(\tau)$
2.	Первый, $V = k \cdot C$	с ⁻¹	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}$	$\ln C = f(\tau)$
3.	Второй, $C_{0,A} = C_{0,B}$, $V = k \cdot C^2$; $C_{0,A} \neq C_{0,B}$, $V = k \cdot C_A \cdot C_B$	м ³ /кмоль · с	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}$	$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_0 \cdot (C_0 - C_x)}$; $k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{0,A} - C_{0,B})} \lg \frac{(C_{0,A} - C_x) \cdot C_{0,B}}{(C_{0,B} - C_x) \cdot C_{0,A}}$	$\frac{1}{C} = f(\tau)$
4.	Третий, $V = k \cdot C^3$	м ⁶ /кмоль ² · с	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 \cdot k \cdot C_0^2}$	$k = \frac{1}{2 \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{(C_0 - C_x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2 \cdot \tau} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\frac{1}{C^2} = f(\tau)$

C_0 - начальная концентрация вещества, кмоль/м³; C - концентрация к моменту времени τ , кмоль/м³; C_x - уменьшение концентрации вещества к моменту времени τ , кмоль/м³; $\tau_{1/2}$ - период полураспада, т.е. время, необходимое для того, чтобы прореагировала половина исходного вещества, с, мин, ч.

Применяя закон действующих масс для реакций различного порядка, выводят кинетические уравнения (табл. 5.1), которые позволяют определить константу скорости реакции, концентрацию веществ в определенный момент времени, время, необходимое для протекания реакции на определенную глубину.

5.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры.

Энергия активации.

При повышении температуры скорость и константа скорости реакции возрастает.

Согласно правила Вант – Гоффа повышение температуры на 10 К увеличивает скорость гомогенной реакции приблизительно в $2 \div 4$ раза.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma; \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad (5.9)$$

где γ - температурный (декадный) коэффициент скорости реакции.

Правило Вант – Гоффа действительно при относительно низких температурах. Более точно и для различных температур зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, согласно которому логарифм константы скорости является линейной функцией обратного значения температуры.

$$k = B^1 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \ln k = B - \frac{E}{RT}, \quad (5.10)$$

где B^1 - постоянная, которая зависит от природы системы и не зависит от температуры; E - энергия активации реакции, Дж/моль; R - универсальная постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Энергия активации – это избыток энергии по сравнению со средней энергией исходных веществ, который необходим, чтобы столкнувшиеся молекулы вступили в реакцию.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации и температуры.

Если уравнение (5.10) взять для двух температур T_1 и T_2 , математически обработать, получим уравнение

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}, \quad (5.11)$$

которое позволяет вычислить энергию активации.

$$E = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}. \quad (5.12)$$

В акте химического превращения принимают участие только активные молекулы, которые в момент столкновения имеют определенный избыток энергии, соответствующей энергии активации (E). Число активных молекул равно

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.13)$$

где N^* - число активных молекул; N - общее число молекул в системе.

5.3. Кинетика сложных химических реакций

Обратимые реакции

Обратимые (двухсторонние) реакции – это реакции, которые протекают одновременно в двух противоположных направлениях.

Общая скорость обратимой реакции определяется как разница между скоростями прямой и обратной реакции.

$$V_{об.} = V_1 - V_2, \quad (5.14)$$

где V_1 и V_2 - соответственно скорости прямой и обратной реакции.

Прямая и обратная реакции подчиняются закону действующих масс.

Константы скорости прямой реакции (k_1) и обратной реакции (k_2) связаны с константой равновесия уравнением

$$k_{равн.} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (5.15)$$

Для обратимой реакции первого порядка типа $A \rightleftharpoons B$ кинетическое уравнение в интегральной форме имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L}{L - C_x}, \quad (5.16)$$

где
$$L = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} - k_2 \cdot C_{o,B}}{k_1 + k_2} \quad \text{или} \quad L = \frac{k_{равн.} \cdot C_{o,A} - C_{o,B}}{k_{равн.} + 1}, \quad (5.17)$$

$C_{o,A}$ и $C_{o,B}$ - соответственно начальная концентрация вещества А и В, кмоль/м³; C_x - количество вещества А, которое прореагировало за время τ , кмоль/м³.

Параллельные реакции

Параллельные реакции – это реакции, в которых исходные вещества

(вещество) одновременно реагируют в нескольких направлениях с образованием разных продуктов.

Общая скорость параллельной реакции определяется как сумма скоростей отдельных стадий

$$V_{\text{пар.}} = \sum V_i. \quad (5.18)$$

Кинетическое уравнение в интегральной форме параллельной необратимой реакции первого порядка имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{o,A}}{C_{o,A} - C_x}. \quad (5.19)$$

Для параллельной необратимой реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau(C_{o,A} - C_{o,B})} \ln \frac{C_{o,B}(C_{o,A} - C_x)}{C_{o,A}(C_{o,B} - C_x)}. \quad (5.20)$$

Последовательные реакции

Последовательные реакции – это реакции, которые протекают с образованием промежуточного вещества в процессе получения продуктов реакции. Общая скорость последовательной реакции определяется скоростью самой медленной стадии

$$V_{\text{посл.}} = V_{\text{медл.}}. \quad (5.21)$$

Интегральная форма кинетического уравнения необратимой последовательной реакции первого порядка имеет вид

$$C_x - C_y = C_{o,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}), \quad (5.22)$$

где

$$C_y = C_{o,A} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} \right), \quad (5.23)$$

C_x - количество исходного вещества А, прореагировавшего к моменту времени τ , кмоль/м³; C_y - количество продукта реакции, образовавшегося к моменту времени τ , кмоль/м³.

Концентрации исходного вещества А, промежуточного В и продукта реакции D в реакции $A \rightarrow B \rightarrow D$ на момент времени τ можно вычислить по уравнениям

$$C_A = C_{o,A} \cdot e^{-k_1\tau}; \quad (5.24)$$

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_{o,A}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}); \quad (5.25)$$

$$C_D = C_{o,A} - C_A - C_B. \quad (2.26)$$

Время образования максимального количества промежуточного вещества В (τ_{\max}) рассчитывают по уравнению

$$\tau_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}. \quad (2.27)$$

Максимальную концентрацию промежуточного вещества В можно рассчитать по уравнению

$$\frac{C_{B,\max}}{C_{A,\max}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.28)$$

где $C_{B,\max}$ - максимальная концентрация вещества В, образовавшегося на момент времени τ_{\max} , кмоль/м³; $C_{A,\max}$ - концентрация исходного вещества на момент времени τ_{\max} , кмоль/м³.

Гетерогенные реакции

Гетерогенными называются реакции, которые протекают между веществами, находящимися в различных фазах. Гетерогенные реакции, также как и гомогенные, подчиняются закону действующих масс. Если в реакции принимают участие вещества, концентрация которых не изменяется во времени, то они не входят в уравнение закона действующих масс.

Для реакции $aA_{\text{тв.}} + bV_{\text{ж.(г)}} = dD_{\text{ж.(г)}} + eE_{\text{ж.(г)}}$ закон действующих масс имеет вид

$$V = k \cdot C_B^b. \quad (2.29)$$

Влияние температуры на скорость гетерогенной реакции описывается, как и гомогенной реакции, уравнениями Вант – Гоффа и Аррениуса. Но для гетерогенных реакций температурный коэффициент скорости реакции $\gamma = 1,2 \div 1,4$.

Отличительной особенностью гетерогенных реакций является их многостадийность. Кроме основного процесса, который протекает на поверхности раздела фаз, обязательны стадии, обеспечивающие подвод к этой поверхности исходных веществ, их адсорбцию, а также десорбцию и отвод от неё продуктов реакции. Эти стадии протекают последовательно одна за другой. Скорость суммарного процесса определяется самой медленной стадией. Лимитирующими стадиями гетерогенной реакции

являются стадии подвода вещества к поверхности раздела и отвода от неё продуктов реакции, которые осуществляются за счет процесса диффузии, а также непосредственно химическое взаимодействие веществ на твердой поверхности раздела. Скорость химического взаимодействия пропорциональна концентрации вещества в поверхностном слое. Из-за этого для гетерогенных реакций важную роль играет процесс диффузии, за счет которой происходит процесс перемещения вещества из внутреннего объема жидкости или газа к поверхности твердого вещества. Диффузия обеспечивает процесс выравнивания концентрации в поверхностном слое (C) и концентрации компонента в объеме системы (C_0).

В соответствии с первым законом Фика скорость диффузии можно рассчитать

$$V_d = \frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (5.30)$$

где D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; S - площадь поперечного сечения сосуда, в котором протекает диффузия, см^2 ; $\frac{dC}{dx}$ - градиент концентраций, моль/ см^4 .

Коэффициент диффузии – это скорость диффузии при $S = 1$ и $\frac{dC}{dx} = 1$.

Его можно рассчитать по уравнению $D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}$, (5.31)

где D_0 - постоянная для данной системы; E_d - энергия активации процесса диффузии, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T - температура, К.

Первый закон Фика применяется для стационарной диффузии, когда $\frac{dC}{dx} = \text{const}$.

Константа скорости гетерогенной реакции связана с константами скоростей диффузии (k_d) и химического взаимодействия ($k_{x.в.}$) уравнением

$$\frac{1}{k_{г.р.}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{x.в.}}. \quad (5.31)$$

Графическая зависимость констант скорости диффузии и химического взаимодействия от температуры имеет вид (рис. 5.1).

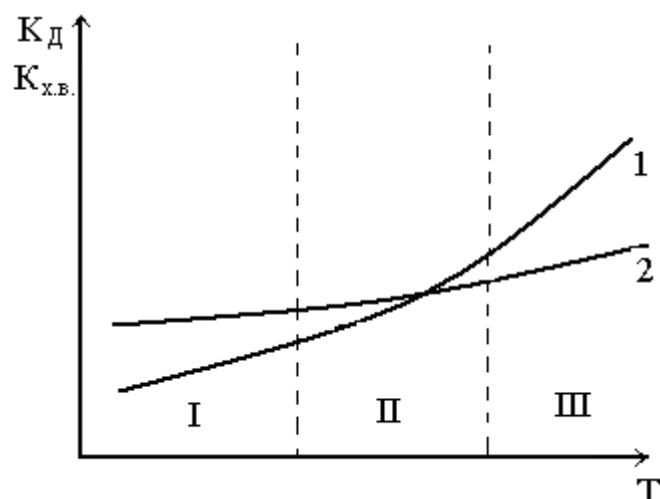


Рис. 5.1. Зависимость констант скорости химического взаимодействия (1) и диффузии (2) от температуры: I – кинетическая область; II – переходная область; III – диффузионная область.

Каталитические реакции

Катализ – это изменение скорости реакции, которое происходит под действием веществ, называемых катализаторами. Катализатор, принимая участие в процессе, существенно изменяет его скорость, но сам к концу реакции остается химически неизменным и не входит в состав продуктов реакции. Он влияет на протекание элементарных химических актов, в результате которых образуются неустойчивые промежуточные химические соединения. Это приводит к изменению механизма протекания реакции.

Реакция идет другим путем. Благодаря этому уменьшается энергия активации и возрастает скорость реакции. Вследствие распада промежуточных соединений происходит регенерация катализатора. Катализаторы ускоряют только термодинамически возможные реакции. Присутствие катализатора не изменяет состояния равновесия, а только изменяет скорость, с которой наступает это состояние. Константа равновесия и выход продуктов остаются неизменными. Катализаторы в равной степени ускоряют как прямую, так и обратную реакции. Они – специфичны, то есть ускоряют особенно интенсивно только какую – либо одну реакцию или группу реакций определенного типа.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, при

гетерогенном – в разных фазах.

Кинетику каталитических реакций можно рассматривать как последовательный процесс, который протекает по следующим стадиям.



где A и B - реагирующие вещества; K - катализатор; ABK^* - активный комплекс – неустойчивое промежуточное соединение; AB - продукт реакции.

Скорость реакции каталитического процесса определяется скоростью распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор, а константа скорости распада активного комплекса на продукты реакции и катализатор (k_3) значительно меньше константы скорости обратной реакции распада активного комплекса на исходные вещества и катализатор (k_2).

В соответствии с законом действующих масс

$$V_{\Sigma} = k_3 \cdot C_{ABK^*}, \quad (5.33)$$

где C_{ABK^*} - концентрация активного комплекса, которая равна

$$C_{ABK^*} = \frac{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} \cdot C_{o,K}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2}. \quad (5.34)$$

Скорость каталитической реакции рассчитывается по уравнению

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 \cdot C_{ABK^*} = \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} \cdot C_{o,K}}{k_1 \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B} + k_2}. \quad (5.35)$$

где $C_{o,A}$, $C_{o,B}$ и $C_{o,K}$ - соответственно начальные концентрации исходных веществ A , B и катализатора, кмоль/м³.

Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Энергию активации каталитической реакции (E_K) можно рассчитать с помощью уравнения Аррениуса

$$\lg k = B - \frac{E_K}{2,3RT}. \quad (5.36)$$

Зависимость энергии активации от концентрации катализатора описывается уравнением

$$E_K = E - \alpha \cdot C_K. \quad (5.37)$$

где α - снижение энергии активации, отнесенное к единице концентрации катализатора.

Подставив уравнение (5.37) в уравнение Аррениуса, получим

уравнение для расчета константы скорости каталитической реакции в зависимости от концентрации катализатора

$$\lg k = B^1 - \frac{\alpha \cdot C_k}{2,3RT}, \quad (5.38)$$

где B^1 - новая константа.

Механизм протекания гетерогенных каталитических реакций аналогичен обычным гетерогенным реакциям. Поскольку каталитическое превращение протекает на поверхности катализатора, то его скорость пропорциональна суммарной поверхности твердого тела. Чем сильнее развита поверхность катализатора, тем эффективнее его действие.

В отличие от гомогенных каталитических реакций, скорость гетерогенного каталитического процесса зависит не от объёмной, а от поверхностной концентрации реагентов. При гетерогенном катализе, который протекает при высоких температурах, может меняться физическое состояние катализатора. Кроме того, свойства твердых катализаторов могут ухудшаться из-за «отравления» их поверхности вследствие адсорбции посторонних веществ или в результате протекания побочных реакций.

5.4. Решение типовых задач

Задача 1. Определите порядок реакции при 298 К, если при начальных концентрациях вещества 0,05; 0,1 и 0,2 кмоль/м³ получены следующие результаты периодов полураспада: 83,3; 20,8 и 5,2 часа.

Решение. Сразу следует отметить, что данная реакция не является реакцией первого порядка, поскольку период полураспада зависит от концентрации реагирующего вещества. Порядок реакции определим интегральным методом Оствальда – Нойеса (5.7).

$$n = \frac{\lg \tau_{1/2(1)} - \lg \tau_{1/2(2)}}{\lg C_{o,2} - \lg C_{o,1}} + 1 = \frac{\lg 83,3 - \lg 20,8}{\lg 0,10 - \lg 0,05} + 1 = 3.$$

Определим порядок реакции также методом расчета константы скорости реакции. Для реакции второго порядка $k = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot C_o}$.

$$k_1 = \frac{1}{83,3 \cdot 0,05} = 0,24; \quad k_2 = \frac{1}{20,8 \cdot 0,10} = 0,48; \quad k = \frac{1}{5,2 \cdot 0,20} = 0,96.$$

Так как $k_1 \neq k_2 \neq k_3$, то эта реакция не является реакцией второго порядка.

Для реакции третьего порядка $k = \frac{3}{2 \cdot \tau_{1/2} \cdot C_0^2}$.

$$k = \frac{3}{2 \cdot 83,3 \cdot (0,05)^2} = 7,20; \quad k = \frac{3}{2 \cdot 20,8 \cdot (0,1)^2} = 7,21; \quad k = \frac{3}{2 \cdot 5,2 \cdot (0,2)^2} = 7,21.$$

Поскольку получены практически одинаковые значения константы скорости во втором случае, то можно считать, что предложенная реакция является реакцией третьего порядка.

Задача 2. Начальные концентрации веществ А и В в реакции второго порядка $A + B = D + F$ составляют $C_{o,A} = C_{o,B} = 0,2$ кмоль/м³. За 10 мин прореагировало 30% вещества А. Рассчитайте начальную скорость реакции и скорость реакции через 10 мин после начала реакции.

Решение. Скорость реакции второго порядка в соответствии с законом действующих масс равна $V = k \cdot C_{o,A} \cdot C_{o,B}$.

Константу скорости реакции второго порядка для случая, когда начальные концентрации исходных веществ равны, вычислим по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_x}{\tau \cdot C_0 \cdot (C_0 - C_x)},$$

где C_0 - начальная концентрация реагирующих веществ; C_x - количество вещества А, прореагировавшего за время τ (30% или 0,06 кмоль/м³).

Подставим в уравнение числовые значения и получим

$$k = \frac{0,06}{10 \cdot 0,2 \cdot (0,2 - 0,06)} = 0,214 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{мин},$$

$$V_{\text{нач.}} = 0,214 \cdot 0,2^2 = 8,56 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$$

Через 10 мин концентрация веществ стала равной $0,2 - 0,06 = 0,14$ кмоль/м³.

Тогда $V_{10\text{мин.}} = 0,214 \cdot 0,14^2 = 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль} / \text{м}^3 \cdot \text{мин}.$

Задача 3. Константа скорости реакции $A + B = D + F$ при 300 К равна 0,052 кмоль/м³ · с. Вычислите, сколько процентов вещества А прореагирует за 60 с, если начальные концентрации веществ А и В составляют 0,10 и 0,09 кмоль/м³ соответственно.

Решение. Для реакции второго порядка, когда концентрации исходных веществ не равны, кинетическое уравнение имеет вид

$$k = \frac{2,3}{\tau \cdot (C_{o,A} - C_{o,B})} \lg \frac{(C_{o,A} - C_x) \cdot C_{o,B}}{(C_{o,B} - C_x) \cdot C_{o,A}}.$$

Подставим в уравнение числовые значения

$$0,052 = \frac{2,3}{60 \cdot (0,1 - 0,09)} \lg \frac{(0,1 - C_x) \cdot 0,09}{(0,09 - C_x) \cdot 0,1}.$$

Решив это уравнение относительно C_x , получим $C_x = 0,02 \text{ кмоль/м}^3$.

Таким образом, за 1 минуту прореагировало $0,02 \text{ кмоль/м}^3$ или 20%.

Задача 4. Константа скорости реакции второго порядка при 320 К равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Вычислите начальную скорость реакции при 340 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3, а начальные концентрации реагирующих веществ равны и составляют $0,1 \text{ кмоль/м}^3$.

Решение. Начальная скорость реакции второго порядка согласно закона действующих масс (5.5) равна $V = k \cdot C_0^2$.

Константу скорости реакции при 340 К (k_{340}) вычислим по правилу Вант – Гоффа (5.9)

$$\frac{k_{340}}{k_{320}} = \gamma^{\frac{340-320}{10}}; \quad \frac{k_{340}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3^2 = 9; \quad k_{340} = 9 \cdot 10^{-4}.$$

Скорость реакции при 340 К

$$V_{340} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot (0,1)^2 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}.$$

Задача 5. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 300 до 400 К, если энергия активации составляет 100 кДж/моль ?

Решение. При одинаковых концентрациях скорость реакции при повышении температуры возрастет во столько раз, во сколько увеличится константа скорости реакции. Согласно уравнения Аррениуса (5.11)

$$\lg \frac{k_{400}}{k_{300}} = \frac{100 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{(400 - 300)}{400 \cdot 300} = 4,35;$$
$$\frac{k_{400}}{k_{300}} = 2,24 \cdot 10^4.$$

При повышении температуры от 300 до 400 К скорость реакции возрастет в $2,24 \cdot 10^4$ раз.

5.5. Задачи для контрольных работ, домашних заданий и самостоятельной работы

1. Для реакции второго порядка значения констант скорости реакции при 700 и 720К равны, соответственно, 0,07 и $0,4 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Рассчитайте энергию

активации и начальную скорость реакции при 700К, если начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы и равны 0,1 кмоль/м³.

2. Для реакции второго порядка значения констант скорости при 570 и 500К равны, соответственно, $8,6 \cdot 10^{-2}$ и $3,6 \cdot 10^{-4}$ м³/кмоль·с. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 480К.

3. Для некоторой реакции при 298К получены следующие периоды полураспада: при начальной концентрации 0,05 кмоль/м³ - 83,3 часа; при 0,1 кмоль/м³ - 20,8 часа; при 0,2 кмоль/м³ - 5,2 часа. Определите порядок реакции.

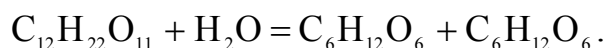
4. Константа скорости омыления эфира едким натром (реакция второго порядка) при 298К равна 2,5, а при 290К - 3,4. Найдите, при какой температуре константа скорости данной реакции будет равна 4,1м³ / кмоль · с .

5. При окислении этилового спирта бромом за 4 минуты концентрация брома изменилась в одном опыте от 0,0814 до 0,0610 кмоль/м³, а в другом – от 0,0424 до 0,0314 кмоль/м³. Пользуясь дифференциальным уравнением Вант – Гоффа, установите порядок реакции.

6. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298 К равна 0,052 м³ / кмоль · с . Рассчитайте время, необходимое для омыления 40% эфира, если для проведения реакции смешали равные объёмы реагирующих веществ, концентрация каждого из которых равна 0,1 кмоль / м³ .

7. Константы скорости реакции второго порядка при 300 и 320 К соответственно равны $1,83 \cdot 10^{-5}$ и $1,67 \cdot 10^{-4}$ м³ / кмоль · с . Вычислите начальную скорость данной реакции при 340 К, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,05 кмоль / м³ .

8. 2кг тростникового сахара гидролизуеться в большом избытке воды на глюкозу и фруктозу по уравнению



Константа скорости реакции при 298К равна $8,33 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Определите порядок реакции и рассчитать количество сахара, которое инвертируется в течение 3 часов.

9. Энергия активации реакции равна 125 кДж/моль. На сколько градусов необходимо повысить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции возросла в 1200 раз? Начальная температура 298 К.

10. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 300 до 350 К, если энергия активации реакции равна 90 кДж/моль:

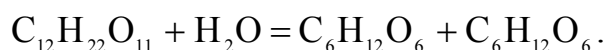
11. Константа скорости некоторой реакции первого порядка при 298 К равна $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте, сколько процентов исходного вещества разложится за 20 минут и сколько времени потребуется для разложения 90% вещества.

12. При проведении реакции превращения цианида аммония в мочевины при 300 К получены следующие периоды полупревращения: при начальной концентрации $0,2 \text{ кмоль/м}^3$ - 9,45 часа; при $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ - 19,00 часов; при $0,05 \text{ кмоль/м}^3$ - 37,97 часа. Определите порядок реакции.

13. Период полураспада вещества в реакции первого порядка при 323,2 К составляет 100 минут, а при 353,2 К – 15 минут. Определите температурный коэффициент скорости данной реакции (коэффициент Вант – Гоффа).

14. Константа скорости омыления эфира едким натром (реакция второго порядка) при 280 К равна 2,5, а при 290 К – $3,4 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Найдите, при какой температуре константа скорости данной реакции будет равна $4,1 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$.

15. Тростниковый сахар гидролизуется в большом избытке воды по уравнению:



Константа скорости реакции при 298 К равна $8,33 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Установите порядок реакции и рассчитайте время, в течение которого инвертируется 50% сахара, 75% сахара.

16. Для омыления 20% 1 м^3 этилового эфира с концентрацией $0,1 \text{ кмоль/м}^3$ 1 м^3 раствора едкого натра той же концентрации (реакция второго порядка) требуется 40 минут. Определите время, за которое омылится 60% эфира.

17. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при 350К прошло за 5 минут на 41,3%. Вычислите константу скорости реакции и время, за которое превратится в эфир 50% бензоила.

18. При повышении температуры от 298 до 400К скорость реакции возросла в 250 раз. Рассчитайте энергию активации реакции и температуру, до которой необходимо нагреть реакционную смесь, чтобы скорость реакции возросла в 400 раз.

19. Период полураспада вещества в реакции первого порядка при 380К составляет 10 минут. Рассчитайте период полураспада вещества при 300К,

если температурный коэффициент скорости данной реакции (коэффициент Вант - Гоффа) равен 2.

20. При 298К взаимодействуют эквивалентные количества двух веществ. Проведено два опыта. В первом опыте концентрация одного из веществ за 30 минут уменьшилась от 0,21 до 0,105 кмоль/м³; во втором опыте за 34 минуты от 0,24 до 0,12 кмоль/м³. Пользуясь интегральным методом Оствальда – Нойеса, установите порядок реакции.

21. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298К равна 0,052м³/кмоль·с. Сколько процентов эфира прореагирует за 480 секунд, если начальная концентрация эфира равна 0,1 кмоль/м³, а едкого натра 0,07 кмоль/м³.

22. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 300 до 370 К, если энергия активации равна 100 кДж/моль?

23. Константа скорости реакции омыления этилацетата едким натром (реакция второго порядка) при 298К равна $2,08 \cdot 10^{-3}$ м³/кмоль·с. Рассчитайте время, необходимое для омыления 40% эфира. Для проведения реакции смешали равные объёмы раствора эфира с концентрацией 0,1 кмоль/м³ и едкого натра, концентрация которого в два раза меньше.

24. Константа скорости некоторой реакции первого порядка при 298К равна $3,57 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Рассчитайте, сколько процентов исходного вещества разложится за 10 минут и сколько времени потребуется для разложения 80% вещества.

25. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298К равна 0,052м³/кмоль·с. Сколько процентов эфира прореагирует за 400 секунд, если начальная концентрация эфира равна 0,1 кмоль/м³, а едкого натра 0,09 кмоль/м³.

26. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298К равна 0,052м³/кмоль·с. Рассчитайте время, необходимое для омыления 30% эфира, если для проведения реакции смешали равные объёмы реагирующих веществ, концентрация каждого из которых равна 0,1 кмоль/м³.

27. Энергия активации реакции равна 100 кДж/моль. На сколько градусов необходимо повысить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции возросла в 1200 раз? Начальная температура 298 К.

28. Константы скорости реакции второго порядка при 300 и 320 К соответственно равны $1,83 \cdot 10^{-5}$ и $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Вычислите начальную скорость данной реакции при 340 К, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны $0,01 \text{ кмоль} / \text{м}^3$.

29. Метилвый эфир уксусной кислоты реагирует с едким натром (реакция второго порядка). Константа скорости реакции при 298К равна $0,052 \text{ м}^3 / \text{кмоль} \cdot \text{с}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 120 секунд, если начальная концентрация эфира равна $0,1 \text{ кмоль} / \text{м}^3$, а едкого натра $0,06 \text{ кмоль} / \text{м}^3$.

30. Период полураспада вещества в реакции первого порядка при 380К составляет 10 минут. Рассчитайте период полураспада вещества при 300К, если температурный коэффициент скорости данной реакции (коэффициент Вант - Гоффа) равен 1,8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. школа, 1988. – 496 с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Химия, 1988.- 383 с.
3. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Ч.1. – Ужгород: Мистецька лінія, 2000. – 292 с.
3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
4. Деревин В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. – М.: МГУ, 1964. – 455 с.
5. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. школа, 1983. – 456 с.
6. Практикум по физической химии /Под ред. Кудряшова И.В. – М.: Высш. школа, 1986. – 496 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высш. школа, 1987. – 295 с.
8. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993.-540 с.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. –М.: Высш. школа, 1975. – 416 с.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. –Л.: Химия, 1984. – 386 с.
12. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
13. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Химия, 1974. – 592 с.
14. Лебідь В.І. Фізична хімія. – Харків: Гімназія, 2008. – 478 с.