

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И.САТПАЕВА**

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК ИМЕНИ А.БЕКТУРОВА

Е.С.Бугенов, У.Ж.Джусипбеков

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ**

(учебник для химико-технологических специальностей вузов)

АЛМАТЫ, 2003

УДК 631.85:661.62 + 546.185

ББК 35я73

Б 83

**Рецензент – доктор технических наук,
профессор И.Д. Райвич**

Бугенов Е.С., Джусипбеков У.Ж.

**Б 83 Теоретические основы химической технологии – Алматы,
2003. – 243 с.**

ISBN 9965-25-329-3

Учебник составлен на основании действующих учебных программ и соответствует им как по объему, так и по содержанию. В нем рассматриваются основные вопросы теории технологических процессов, необходимые молодому специалисту на первых порах его деятельности.

Уровень изложения материала соответствует современным достижениям науки и техники.

В целом учебник предназначен для углубленной теоретической подготовки и совершенствования практических навыков в решении прикладных задач.

ББК 35я73

Б 4310020000

00(05)-03

ISBN 9965-25-329-3

© Бугенов Е.С.,
Джусипбеков У.Ж. 2003

Предисловие

В основу учебника «Теоретические основы химической технологии» положен курс лекций, читаемый авторами в течение 20 лет студентам Казахского химико-технологического института, Казахского национального университета им. аль-Фараби.

Учебник составлен на основании действующих учебных программ и соответствует им как по объему, так и по содержанию. В нем рассматриваются основные вопросы теории технологических процессов, необходимые молодому специалисту на первых порах его деятельности в избранной им области науки и техники.

В книге систематизированы основные сведения о химической термодинамике, химическом равновесии, теории растворов, фазовых равновесиях в растворах, кинетике гомогенных и гетерогенных реакций, катализе и расчете реакторов.

В нем в краткой и доступной форме излагаются основные законы физической химии и приводятся примеры решения задач с использованием этих законов. Приведенные примеры ценны тем, что они максимально приближены к практическим расчетам химических процессов.

Для продуктивного освоения материала, представленного в данном учебнике, необходимо знание основ общей и физической химии, теории процессов и аппаратов химической технологии и общее представление об основных процессах получения неорганических веществ.

В целом учебник предназначен для углубленной теоретической подготовки и совершенствования практических навыков в решении прикладных задач.

Главы I, III, IV, V, VI написаны Е.С. Бугеновым, главы II, VII, VIII написаны Е.С. Бугеновым совместно с У.Ж. Джусипбековым.

Авторы выражают глубокую благодарность м.н.с. Абдильдановой А.А. за большую помощь, оказанную при оформлении книги.

Введение

Дисциплина: Теоретические основы химической технологии (ТОХТ) состоит из трех частей:

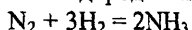
- 1) Химическая термодинамика;
- 2) Кинетика и катализ;
- 3) Химические реакторы.

Назначение курса — приобретение навыков термодинамических и химических расчетов для проектирования химико-технологических процессов (ХТП).

ХТП—это такие производственные процессы, в которых с помощью химических реакций или физико-химических превращений, или химических реакций в сочетании с физико-химическими превращениями происходит изменение химического состава перерабатываемых продуктов и получение новых продуктов. Чаще в ХТП наблюдается сочетание химических реакций с физико-химическими превращениями.

Пример: Производство синтетического аммиака.

I стадия 1) синтез NH_3 из азота и водорода – химическая реакция:



Реакция обратимая, протекает не полностью, поэтому из газовой смеси путем конденсации выделяют аммиак (по принципу Ле-Шателье вывод продуктов реакции из зоны реакции способствует смещению равновесия реакции в сторону образования NH_3), а газовую смесь снова направляют на синтез, предварительно смешав со свежей порцией азотно-водородной смеси. Следовательно, возникает необходимость второй стадии—конденсации NH_3 .

II стадия – Конденсация NH_3 – физико - химический процесс.

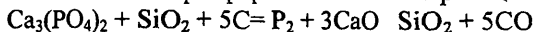
Т.к. по реакции из 4-х объемов газа получаем два объема продукта, то по принципу Ле-Шателье необходимо для повышения выхода продукта увеличить давление. Значит синтез аммиака осуществляют под повышенным давлением, следовательно необходим еще один процесс—процесс механического сжатия газов.

III стадия – Процесс сжатия газа – механический процесс.

Следующий пример: Производство желтого фосфора и термической фосфорной кислоты.

I стадия – Механические процессы – дробление, грохочение, смешение шихты (фосфорит, кварцит и кокс).

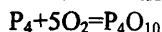
II стадия – Возгонка желтого фосфора – химическая реакция.



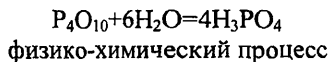
III стадия – Очистка фосфорсодержащих печных газов от пыли - физико-химический процесс.

IV стадия – Конденсация фосфора – физико-химический процесс.

V стадия – Сжигание фосфора – химическая реакция.



VI стадия – Поглощение P_4O_{10} водой (абсорбция) с последующей химической реакцией:



Таким образом, для промышленного осуществления химико-технологического процесса необходимо хорошее знание как основных методов осуществления процесса (химическая реакция и физико-химические превращения), так и побочных (вспомогательных) методов — это физико-механические процессы.

Каждый химико-технологический процесс (ХТП) характеризуется технологическим режимом, в которые входят: температура, давление, концентрация реагентов, способ перемешивания и интенсивность перемешивания реагентов, крупность материала и т.д.

Вот для того, чтобы правильно подобрать технологический режим ХТП необходимо хорошее знание теоретически основ химической технологии (ТОХТ).

Максимально-возможный выход или теоретический выход продукта определяется термодинамическими характеристиками того или иного физико-химического процесса. Например:



Можно, не приступая к опытам, теоретически (методом расчета) определить возможна ли эта реакция, может ли из вещества А и В образоваться вещество С, находится ли эта реакция при данных условиях в состоянии равновесия и как она далека от этого состояния.

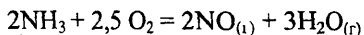
Максимальный выход продукта (С) зависит от типа реакции и от того периодически (прерывно) или непрерывно протекает процесс и обратимо или необратимо идет этот процесс (т.е. из вещества С вновь образуются ли вещества А и В).

Необратимая реакция — реакция, которая идет до конца, т.е. до полного израсходования исходного вещества.

Обратимая реакция — реакция, которая заканчивается на некоторой стадии (устанавливается подвижное равновесие, т.е. сколько вещества А и В перейдет в вещество С, столько же вещества С перейдет опять в А и В). В этом случае процесс характеризуется равновесным выходом.

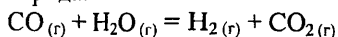
Например:

I Процесс окисления аммиака:



При температуре $1000^{\circ}C$ константа равновесия $K_p = 10^{23}$ очень велика, что говорит о том, что процесс практически идет до конца и максимально возможный выход равен равновесному выходу и составляет 100%.

II Конверсия оксида углерода.



При $t > 520^\circ\text{C}$ степень превращения СО составляет около 97,9%. В этом процессе наблюдается почти полное использование СО.

Все, что говорили выше, относится к теоретическому выходу продукта.

Практический выход — это количество продукта, которое фактически образуется при данных условиях за определенный промежуток времени от начала реакции. Он зависит от различных факторов — состава исходных материалов, возможности протекания побочных реакций, времени взаимодействия, температуры и т.д.

Для осуществления ХТП используются различного типа оборудование — реакторы, транспортирующие устройства и коммуникации, приводы и машины, смесители, разделители, тепловое и энергетическое оборудование и др.

Основной характеристикой большинства видов оборудования является его производительность или мощность. Различают максимально возможную и реальную производительность, номинальную оптимальную, при которой экономическая эффективность от использования оборудования наибольшая.

Производительность аппаратов зависит от загрузки системы, от состава загружаемых материалов и др. факторов.

Различают также удельную производительность реактора и интенсивность.

Удельной производительностью реактора называют отношение средней производительности аппарата к его полному объему или к определяющей поверхности (например: к площади пода печи).

Удельная производительность, зависит от наличия мертвых зон внутри реактора (мертвые объемы), т.е. определяется его конструкцией.

Интенсивность — это отношение средней производительности реактора к величине объема реакционного пространства или к общей загрузке материалов (например, к объему катализатора в колонне).

Интенсивность можно рассматривать как среднюю скорость реакции, поэтому ее считают кинематической характеристикой ХТП, осуществляемого в реакторе.

Для увеличения интенсивности химико-технологических процессов повышают давление, температуру, используют эффективные катализаторы и т.д.

В связи с вышеизложенным, курс ТОХТ рассматривает расчеты равновесий реакций, вопросы инженерной кинетики гомогенных и гетерогенно-каталитических реакций в изотермических и неизотермических условиях, вопросы оптимального проектирования химических реакторов.

Издавна задавались вопросом, почему химические элементы в одних условиях соединяются между собой, а в других — нет, или образуют устойчивые или неустойчивые соединения. Для ответа на этот вопрос на современном уровне науки можно использовать два метода исследования:

1. Квантовый метод

По этому методу необходимо рассматривать природу и количество химической связи во всех возможных соединениях. Это связано с очень

сложными, часто громоздкими расчетами. Несмотря на то, что этот метод позволяет раскрыть суть процесса, позволяет смотреть в корень процесса и вещества, он очень трудоемок.

2. Термодинамический метод.

По этому методу нет необходимости выяснить природу химических связей, исследовать их. По этому методу на процесс смотрим «поверхностно», не выясняя, почему в процессе выделяется столько-то энергии. Здесь констатируем, какое количество энергии выделяется или образуется, и на этом факте основываемся во всех дальнейших рассуждениях. Термодинамический подход основан на определении некоторых термодинамических характеристик.

Методика таких определений хорошо разработана. Зная термодинамические характеристики можно предсказать осуществимость процесса, устойчивость соединения, направление реакций и изменение химического поведения веществ в зависимости от внешних условий. Часто необходимо определить условия, при которых выход продукта максимальный. Такой метод позволяет на основе физических характеристик сделать выводы о химическом поведении системы.

Задача химической термодинамики – применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям. Она рассматривает следующие вопросы:

1. Составление теплового баланса процесса, включая тепловые эффекты чисто физических изменений и химических процессов.
2. Расчет фазового равновесия.
3. Расчет химического равновесия.

Тепловые балансы составляются на основе I начала термодинамики.

Расчеты фазового и химического равновесия осуществляются на основе II-начала термодинамики и III- закона термодинамики.

Знание законов термодинамики позволяет решить, не прибегая к эксперименту, многие задачи, встречающиеся в деятельности НИИ и проектных институтов:

1. Определение условий, при которых данный процесс возможен.
2. Установление устойчивости изучаемого вещества в тех или иных условиях.
3. Выяснить пути уменьшения или исключения образования нежелательных веществ, т.е. подавления нежелательных процессов.
4. Выбор оптимального режима процесса (t, p , концентрация реагентов и др.).

Экспериментальным путем остается выяснить условия, благоприятствующие кинетике процессе, если термодинамический расчет указывает на принципиальную возможность процесса.

Однако, далеко не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Так, например все органические вещества должны быть согласно принципам термодинамики, по расчетам окисляться молекулярным кислородом воздуха в угольную кислоту и воду: при

обычных температурах такой процесс сопровождается значительным уменьшением свободной энергии. Существование растений, животных, залежей угля, нефти и т.д. обязано тому, что принципиально возможные реакции окисления кислородом в действительности протекают исключительно медленно.

Очевидно, для осуществления термодинамически возможных химических процессов требуются еще какие-то дополнительные условия.

Выяснением этих условий, установлением законов, определяющих скорость химических реакций, занимается химическая кинетика.

Практическое значение химической кинетики очевидно, т.к. зная ее законы, можно управлять течением химических процессов.

В рассмотренном выше случае замедление химических реакций играет положительную роль. Иногда необходимо искусственно замедлить процессы, идущие с существенной скоростью, например, процессы коррозии металлов, гниение дерева, выцветание красителей, разложение нестойких химических соединений (например, H_2O_2 , CH_2O и т.д.).

Но, в основном (в большинстве случаев) химики заинтересованы в ускорении проводимых процессов. Ускорение реакции можно добиться изменением температуры (повышением) и применением катализаторов, которые снижают энергию активации реакции.

Химические реакторы являются нередко сложными аппаратами, в которых происходит взаимодействие отдельных потоков друг с другом с учетом гидродинамики, массопередачи и возможного химического взаимодействия между компонентами.

Различные реакторы характеризуются определенными характеристиками, которые учитывают особенности химической реакции или физико-химических превращений, для осуществления которых необходимы точные и надежные методы расчета.

Химическая термодинамика

1. Первое начало термодинамики

Вытекает из закона М.В. Ломоносова и является принципом сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающихся выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Будем считать подведенную к системе теплоту и совершенную системой работу A положительными. Тогда, для бесконечно малого изменения состояния системы, совершающей некруговой процесс:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A' \quad (1.1)$$

где dU - изменение внутренней энергии;

$\delta A' = \delta A - PdV$ - элементарная работа преодоления всех сил, кроме внешнего давления (как правило $\delta A' = 0$).

$$\delta Q = dU + PdV$$

Энергия, полученная системой в форме теплоты, может превращаться в работу и, наоборот, полученная в форме работы - в теплоту: если по окончании превращений система возвращается в исходное состояние, то теплота и работа равны друг другу, независимо от характера процесса:

$$A = Q$$

Теплота и работа выражены в одних и тех же единицах (джоулях-Дж).

Равенство A и Q соблюдается при условии, что теплота и работа выражены в одних и тех же единицах измерения.

Рассмотрим круговой процесс. $\square$

Согласно принципу эквивалентности:

$$\Sigma Q_1 / \Sigma A_1 = \Sigma Q_2 / \Sigma A_2 = \dots \text{const} = J \quad (1.1')$$

ΣQ - суммарное количество теплоты в круговом процессе;

ΣA - суммарное количество работы.

Численное значение J зависит от выбора единиц для количества работы и количества теплоты. Выбор этот произволен. Но, чтобы экспериментально обосновать принцип эквивалентности, необходимо измерять количество работы и количество теплоты хоть в произвольных, но независимых друг от друга единицах. Например, количество работы измеряют в кгс.м., а количество теплоты - в ккал. Первая единица связана с поднятием груза, вторая с нагреванием воды.

Вышеописанное уравнение (1.1) выражает взаимопревращаемость количеств работы и теплоты друг в друга в строго эквивалентном соотношении. Поэтому после открытия принципа эквивалентности стало возможным измерять количества работы и теплоты одной и той же единицей. Вместо уравнения (1.1), тогда нужно записать:

$$Q/A = \Sigma Q / \Sigma A = 1 \quad (1.2)$$

В 1948 г. конференция по весам и мерам постановила принять джоуль в качестве единицы для количества работы любого рода и для количества теплоты. 1 кал= 4,1868 Дж.

Пересчет количества работы, выраженной в кгс.м., в джоули производится по соотношению:

$$1 \text{ кгс.м.} = 9,80665 \text{ Дж.}$$

В дальнейшем изложении будет применяться только уравнение (1.2): в круговом процессе суммарное количество работы равно суммарному количеству теплоты, если для измерения обеих величин принята одна и та же единица.

Теперь запишем уравнение (1.2) в другом виде:

$$\sum Q - \sum A = 0 \quad (1.3)$$

Разность между суммарным количеством теплоты и суммарным количеством работы в круговом процессе равна нулю.

Установление следствий из уравнения (1.3) – простая математическая задача. Величина $(Q-A)$ превращается в нуль в круговом процессе. Поэтому в некруговом процессе величина $(Q-A)$ зависит только от начального и конечного состояний системы. Величина $(Q-A)$ не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное. Обозначим через $x, y, z, \dots$ величины, которые определяют состояние системы. Величины $x, y, z, \dots$ – свойства системы. Будем характеризовать нижними индексами 1 и 2 соответственно начальное и конечное состояние системы. Тогда:

$$Q - A = f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_2, y_2, z_2, \dots)$$

В круговом процессе, т.е. когда $x_1=x_2, y_1=y_2, z_1=z_2$, величина $(Q-A)$ становится равной нулю. Следовательно, и $f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_2, y_2, z_2, \dots)=0$

Последнее условие всегда выполняется, если функция f равна разности двух значений другой функции, которую мы назовем U . Одно значение функций U должно зависеть только от $x_1, y_1, z_1, \dots$, а другое значение U только от $x_2, y_2, z_2, \dots$

$$f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_2, y_2, z_2, \dots) = U(x_2, y_2, z_2, \dots) - U(x_1, y_1, z_1, \dots)$$

В сокращенной записи:

$$f(x_1, y_1, z_1, \dots, x_2, y_2, z_2, \dots) = U_2 - U_1$$

$$\text{Следовательно: } Q - A = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (1.4)$$

Пусть конечное состояние системы бесконечно мало отличается от начального состояния. Тогда вместо уравнения (4), запишем:

$$dQ - dA = dU \quad (1.5)$$

Эту величину (U) называют внутренней энергией системы.

Эти уравнения (1.4 и 1.5) выражают закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. После перехода закрытой системы из начального состояния в конечное приращение движения (энергии во всех его формах) в системе равно движению (энергии), полученному системой через ее границы в форме теплоты минус движение (энергия), отданное системой через ее границы в форме работы.

Если работу A , совершенную системой, считать отрицательной и работу, совершенную над системой, считать положительной, то уравнения (1.4 и 1.5) переписутся следующим образом:

$$Q + A = \Delta U$$
$$dQ + dA = dU$$

Эти уравнения позволяют вычислить только приращение энергии, т.к. Q и A связаны не с состоянием системы, а обязательно с процессом. Поэтому и величины Q и A определяют приращение энергии системы, но никак не значение энергии в данном состоянии системы.

В общем случае энергия системы является функцией состояния системы и складывается из 3-х частей:

- 1) кинетический энергии движения системы в целом;
- 2) потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле;
- 3) внутренней энергии U .

Обычно в химической термодинамике рассматривают неподвижные системы в отсутствии внешнего поля, тогда полная энергия системы будет равна внутренней энергии.

Внутренняя энергия складывается из:

- 1) кинетической энергии молекул движения (поступательного и вращательного);
- 2) межмолекулярной энергии, т.е. энергии взаимного притяжения и отталкивания частиц, составляющих систему;
- 3) внутримолекулярной, т.е. химической энергии;
- 4) энергии электронного возбуждения;
- 5) внутриядерной энергии;
- 6) лучистой энергии;
- 7) гравитационной энергии, обусловленной тяготением частиц друг к другу.

В этом случае сообщенная системе теплота идет на приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$, и на преодоление сопротивлений, препятствующих изменению состояния системы, т.е. на совершение работы.

В отличие от энергии теплота Q и работа A не являются функциями состояния системы, т.к. они представляют разные формы передачи энергии. По этому теплота и работа могут быть отнесены только к процессу, а не к состоянию.

Из уравнения (1.5) следует:

$$Q = dU + dA = dU + PdV + dA^1, \quad (1.6)$$

где dU – сумма всех элементарных работ, которая складывается из работы;

PdV – работа преодоления внешнего воздействия и

dA^1 – “полезная работа” – работа против электрических, магнитных и прочих сил.

Из этого следует, что если на систему действует только постоянное внешнее давление, а другие силы отсутствуют, то уравнение примет вид:

$$Q = dU + PdV \quad (1.7)$$

Здесь P – давление в системе для обратимого процесса.

При необратимом процессе $P_{\text{внешн.}} \neq P_{\text{сист.}}$, поэтому при расширении $dA < P_{\text{сист.}} dV$, а при сжатии $dA > P_{\text{сист.}} dV$

Для изобарного процесса ($P = \text{const}$)

$$Q_p = \Delta U_p + p(V_2 - V_1) \quad (1.8)$$

или

$$Q_p = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = \underbrace{(U_2 + PV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + PV_1)}_{H_1} \quad (1.9)$$

$$U + PV = H \text{ тогда } Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.10)$$

$$Q_p = dH \text{ или } Q_p = H_{\text{конечн.}} - H_{\text{нач.}} = \Delta H$$

H – теплосодержание или энтальпия.

Вывод: При постоянном давлении теплота процесса равна изменению теплосодержания:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dU = dH - PdV - VdP$$

$$dU + PdV = dH - VdP \quad (\text{из 1.7})$$

$$\underbrace{\hspace{1cm}}_{\delta Q}$$

$$\delta Q = dH - VdP$$

$$Q = \Delta H - \int VdP \quad (1.11)$$

Значит энтальпия (H) – это свойство вещества, подобно тому, как свойствами являются t , P , V , ΔU – внутренняя энергия.

Таким образом, I-ый закон термодинамики можно выразить так:

«Тепловая энергия не может ни исчезнуть бесследно, ни возникнуть вновь из ничего; она может только перейти в строго эквивалентное количество энергии другого рода». Математическое выражение I закона:

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$dU = C_v dT \text{ или } dU = C_v (T_2 - T_1) \quad (1.12)$$

$$PdV = A. \text{ Если происходит изменение объема системы, то } A = \int_1^2 PdV$$

I. Если процесс протекает без изменения тепла (адиабатический процесс), то $dQ = 0$ (1.13). $-dU = PdV$, то есть работа производится за счет убыли внутренней энергии системы.

Для адиабатического процесса справедливы следующие уравнения состояния газа:

$$PV^\gamma = \text{const}; TV^{\gamma-1} = \text{const}; TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const} \quad (1.14)$$

где γ - показатель адиабаты $= C_p/C_v$

II. Если процесс протекает при постоянной температуре (изотермический процесс), то: $\Delta U = 0$

$$dU = C_v dT = C_v (T_2 - T_1) = 0$$

$$\text{и } \delta Q = PdV$$

Т.е. если газу сообщается теплота Q , при этом температура, а следовательно и внутренняя энергия остаются без изменения ($dU = 0$), то все тепло, которое получает газ, идет только на совершение внешней работы ($dQ = PdV$).

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (1.15)$$

Из уравнения Клайперона-Менделеева:

$$PV = nRT; \quad P = nRT/V; \quad V = nRT/P$$

Подставляя в уравнение:

$$Q = A = \int_{V_1}^{V_2} nRT/V dV = nRT \ln V_2/V_1 = nRT \ln P_1/P_2$$

или

$$Q = A = 2,3 nRT \lg V_2/V_1 = 2,3 nRT \lg P_1/P_2 \quad (1.16)$$

При изотермических условиях уравнение состояния газа:

$$PV = nRT \quad PV = \text{const}$$

III. Процесс протекает при постоянном давлении (изобарный процесс) $P = \text{const}$.

$$\delta Q = dU_p + PdV = dU_p + A$$

$$A = nP (V_2 - V_1)$$

$\delta Q = C_p dT$ или при $C_p = \text{const}$ и для n молей газа $Q = nC_p (T_2 - T_1)$ – это тепло полученное или отданное при изобарном процессе.

$$Q_p = \Delta H$$

$$nC_p (T_2 - T_1) = dU_p + nP (V_2 - V_1)$$

$$\text{Отсюда } dU_p = nC_p (T_2 - T_1) - nP (V_2 - V_1) \quad (1.17)$$

Уравнение состояния газа при изобарном процессе выражается:

$$V/T = \text{const} \quad V/T = R/P \text{const}$$

IV. Процесс протекает при постоянном объеме (изохорный процесс)

$$V = \text{const}$$

При постоянном V это выражение запишется так:

$$\delta Q = dU_v \quad Q_v = \Delta U$$

Т.е., все тепло, сообщаемое газу при изохорном процессе, идет только на увеличение его внутренней энергии

$\delta Q = C_v dT$ при $C_v = \text{const}$ и для n – молей газа:

$$Q = nC_v (T_2 - T_1) \quad (1.18) \quad PV = RT$$

Уравнение состояния газа при изохорном процессе: $P/T = \text{const}$; $P/T = R/V = \text{const}$

1.1 ТЕРМОХИМИЯ И ЗАКОН ГЕССА

Химические процессы протекают с выделением или поглощением тепла (экзотермические и эндотермические химические реакции).

Тепловой эффект реакции (q) – это количество тепла, которое выделяется или поглощается в результате реакции при определенной температуре, или

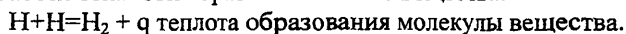
Тепловой эффект процесса – это изменение внутренней энергии при $V = \text{const}$ и изменение теплосодержания при $P = \text{const}$.

Подавляющее большинство химических процессов происходит при постоянном давлении (P).

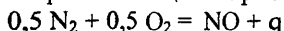
Температура системы в исходном и конечном состоянии предполагается одинаковой, обычно процессы рассматривают при $t = 25^\circ\text{C}$ (298 К).

Для тепловых расчетов в химической технологии необходимо знать термохимическое уравнение данной реакции, т.е. химическое уравнение, включающее и тепловой эффект реакции.

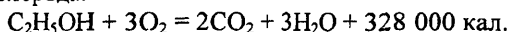
Тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из элементов называется теплотой образования этого вещества:



Теплотой образования в химических расчетах называется и тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ. При этом теплоты образования простых веществ принимаются за нуль



Для органических веществ используют выражение «теплота сгорания» - это теплота, выделяющаяся при полном сгорании 1 моля органического вещества в токе кислорода.



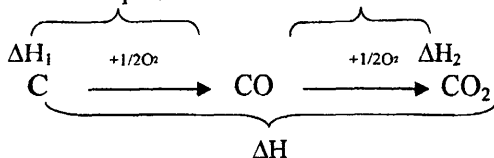
Тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания этой реакции. Это установил русский ученый Г.И.Гесс в 1840 г.

Закон Гесса:

«Тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием систем при условии:

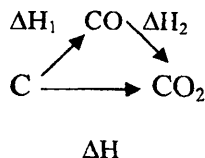
- 1) что единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления;
- 2) что выполняется условие постоянства P или V в течение всего процесса;
- 3) процесс термодинамически необратим».

Иллюстрация закона Гесса:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Математическая формула Закона



$$Q_V = \Delta U;$$

$$Q_P = \Delta H$$

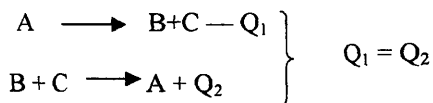
Тепловая эффективность процесса – это изменение ΔU при $V = \text{const}$ и изменение ΔH при $P = \text{const}$.

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + PdV \\ \delta Q_V &= dU \\ \delta Q_P &= dH \end{aligned} \right\} Q_P = Q_V + P(V_2 - V_1) \quad (1.19)$$

Из уравнения (1.19) следует, что разницей $Q_P - Q_V$ можно пренебречь за исключением тех случаев, когда в реакции участвуют газы, (т.е., когда совершаемая работа $P(V_2 - V_1)$ сравнительно велика). Для многих реакций и для всех реакций между жидкими и твердыми телами, значением A можно пренебречь ($A = PdV$), т.к. она составляет лишь доли процента от ΔU , и закон Гесса иногда можно применять без ограничительного условия, как $P = \text{const}$ или $V = \text{const}$.

Из закона Гесса можно сделать следующие выводы:

- 1) Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа получения.
- 2) Теплота разложения вещества до одинаковых продуктов равна и противоположна по знаку теплоте его образования из этих продуктов:

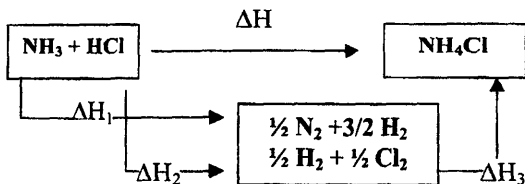


(это закон Лапласа - Лавуазье).

- 3) Если две разные системы в результате различных процессов дают одинаковые продукты, то разница между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую. И, наоборот, если совершается переход из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами равна теплоте превращения одних конечных продуктов в другие.
- 4) Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ, т.е. сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ.

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{прод}} - \sum (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх}} \quad (1.20)$$

Пример:

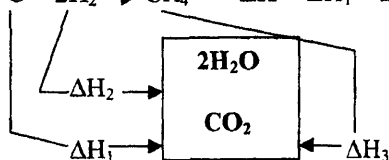


$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{NH}_4\text{Cl}} - [(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{NH}_3} + (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{HCl}}]$$

5) Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания реагентов (до одинаковых веществ), т.е. сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}} \quad (1.21)$$

$$\text{C} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\Delta H} \text{CH}_4 \quad \Delta H = \Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 = [(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}} + 2(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{H}_2}] - (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{CH}_4}$$



Во всех случаях подразумевается, что все ΔH относится к одинаковым агрегатным состоянием простых веществ.

На основании этих выводов, комбинированием процессов, для которых тепловые эффекты известны или могут быть определены, можно решить ряд задач, представляющих большой практический интерес:

1) расчет тепловых эффектов реакций, недоступных для непосредственного измерения;

2) вычисление тепловых эффектов реакций, проведение которых в калориметре связано с различными трудностями. Многие реакции вследствие медленного протекания не могут быть проведены в калориметре с достаточной точностью, т.к. теплота будет в той или иной степени рассеиваться (например, переход желтого фосфора в красный).

СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

Для многих веществ теплоты образования и теплоты сгорания известны и сведены в таблицы. Они получили название таблиц стандартных тепловых эффектов.

Стандартные условия для определения теплот образования:

$t = 25^\circ\text{C}$ ($T = 298\text{ K}$), $P = 1\text{ атм}$ и агрегатное состояние вещества.

За стандартные принимаются такие состояния, в которых вещества находятся в обычных условиях, (т.е. стандартных условиях), в наиболее устойчивой модификации.

Например: Графит – устойчивая форма углерода.

Алмаз – неустойчивая форма углерода.

Стандартная теплота образования простых веществ в стандартном состоянии равна нулю. Если в этих условиях вещество неустойчивое, то $\Delta H_{\text{обр.}} \neq 0$.

По $\Delta H_{\text{обр}}$ можно часто судить о прочности, устойчивости соединений. Если $\Delta H_{\text{обр. Al}_2\text{O}_3} = -399$ ккал/моль, $\text{SiO}_2 = -218$ ккал/моль, то это очень прочные, устойчивые соединения, а $\Delta H_{\text{обр. SiH}_4 (\text{силан})} = +7$ ккал/моль – неустойчивое соединение, очень реакционноспособное. Теплота образования обычно – (10-100) ккал/моль. Для органических веществ термохимические данные обычно даются в виде теплот сгорания. Теплота сгорания обычно превышает 100 ккал.

Существование таблиц стандартных теплот упрощает расчеты, т.к. путем комбинации нескольких сот известных в настоящее время величин стандартных теплот можно получить значения ΔH для десятков тысяч реакций (при $P = 1$ атм, $t = 25^\circ\text{C}$), не прибегая к эксперименту.

1.2 ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ

Если в системе за счет получения или отдачи теплоты (ΔH) температура изобарно меняется от T_1 до T_2 , причем не происходит ни фазового превращения, ни изменения состава, то отношение:

$$\overline{C_P} = \Delta H / (T_2 - T_1) \quad (1.22)$$

называют средней теплоемкостью, а отношение: $C_P = (\partial H / \partial T)_P$ (1.23) называется истинной теплоемкостью.

Теплоемкость системы зависит от температуры и определяется по формуле:

$$C_P = a + bT + cT^2 \quad (1.24)$$

или

$$C_P = a' + b'T + c'/T^2, \quad (c' < 0),$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты.

Для простейшей термодинамической системы – идеального газа, согласно выводам молекулярно-кинетической теории, теплоемкость не зависит от температуры и мольного объема, т.е.

$$C_P = \text{const}$$

$$\text{Тогда: } \Delta H_{\text{ид. газа}} = C_P (T_2 - T_1) \quad (1.25)$$

Формула (1.25) можно выразить так:

Энтальпия идеального газа ($\Delta H_{\text{ид.}}$) является только функцией температуры (т.к. $C_P = \text{const}$).

Согласно выводам молекулярно-кинетической теории для идеального газа и $C_V = \text{const}$. Тогда и для внутренней энергии ΔU идеального газа справедливо выражение:

$$\Delta U_{\text{ид}} = C_V (T_2 - T_1) \quad (1.26)$$

т.е. внутренняя энергия идеального газа является только функцией температуры:

$$[C_p - C_V = R; C_p = C_V + R = \text{const, при } P = \text{const при } V = \text{const } \delta Q = dU; Q = \Delta U = C_V (T_2 - T_1)] \quad (1.27)$$

При изменении агрегатного состояния вещества (фазовое превращение) изменение энтальпии определяется теплотой процесса:

$$\Delta H_{\text{фаз превращ}} = \lambda \quad (1.28)$$

Теплоты фазовых превращений различных веществ (λ) берут из справочников или определяют экспериментально.

Изменение энтальпии, вызванные изменением температуры от 0 °К до Т, определяется на основании температурной зависимости теплоемкостей и теплот фазовых превращений по уравнению:

$$H_T - H_0 = \sum (C_p)_i dT + \sum H_i \quad (1.29)$$

Средняя теплоемкость связана с истинной теплоемкостью следующим образом:

$$\text{из (22) имеем: } H = \overline{C_p} (T_2 - T_1) \quad (1.30)$$

из (23) имеем:

$$dH = C_p dT, \text{ интегрируя получим: } \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.31)$$

$$\text{Приравнявая (30) и (31), имеем: } \overline{C_p} (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Разделим обе части на $(T_2 - T_1)$ и получим:

$$C_p = 1/(T_2 - T_1) \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.32)$$

1.3 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ. ЗАКОН КИРХГОФА

Зависимость теплового эффекта реакции (Q_p или Q_v) от температуры выражается формулой:

$$\partial Q / \partial T = \Delta C_p \text{ или } V \quad (1.33)$$

Закон Кирхгофа – температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса. Т.к. чаще всего ХТП протекает при постоянном давлении, то

$$Q_p = H, \Delta C = \Delta C_p$$

Интегрируя уравнение (1.33), получаем:

$$Q_p = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.34)$$

(T₂ ÷ T₁)

Если зависимость C_p от T выражена степенными рядами, то:

$$C_p = a + \Delta v T + \Delta c T^2 + c'/T^2, \quad (1.35)$$

где a , Δv , Δc и $\Delta c'$ разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях теплоемкостей для продуктов реакции и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.

После подстановки (1.35) и (1.33) и интегрирования имеем:

$$H_T = H_{T_0} + aT + \Delta v/2 T^2 + c/3 T^3 - c'/T, \quad (1.36)$$

где H_0 – константа интегрирования.

Если же пользоваться средними теплоемкостями реагентов, то в соответствии с уравнением (1.34), имеем:

$$H_T = H_{T_1} + \int_{T_1}^T C_p dT = H_{T_1} + \overline{C_p(T_2 - T_1)} (T_2 - T_1) \quad (1.37)$$

значит для расчета ΔH надо располагать:

- 1) зависимостью теплоемкости от температуры для всех реагентов;
- 2) тепловым эффектом реакции при одной температуре, например, стандартным тепловым эффектом ΔH_{298} , причем как данный, так и определяемый тепловые эффекты должны относиться к тому температурному интервалу, в котором справедливы уравнения $C_p = \varphi(T)$.

2. Второе начало термодинамики

Из 1-го начала термодинамики следует, что энергия изолированной системы постоянна. Но из 1-го начала термодинамики нельзя определить направление процессов, происходящих в системе.

Для решения вопроса о возможности протекания реакции необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С его помощью можно определить насколько далеко идет процесс, нельзя ли добиться увеличения степени превращения, а если данное вещество не реакционноспособное, то можно ли создать условия, при которых оно будет вступать в ту или иную реакцию; можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении.

Сущность второго закона термодинамики наиболее полно выражает формулировка:

«самопроизвольно могут протекать только те процессы, в которых система из менее вероятного состояния переходит в более вероятное».

Количественной мерой термодинамической вероятности состояния ω является число различных микросостояний, которыми может быть осуществлено микросостояние, характеризующее заданными термодинамическими параметрами. Т.о., величина ω – это число различных способов реализации данного состояния вещества.

ω – выражается в долях единицы $\omega = n_i/\Sigma n$;

n – число интересующих нас случаев

i – общее число возможных случаев

В термодинамике чаще пользуются вместо термодинамической вероятности ω функцией, называемой энтальпией, связанной с ω соотношением:

$$S = R/N_0 \ln \omega \quad (1.38)$$

где R – универсальная газовая постоянная,

N_0 – число Авогадро.

Энтропия S выражается в Дж/моль. град. Энтропия связана с теплотой и температурой.

Термодинамическая шкала температур определяется уравнением:

$$Q_1/Q_2 = T_1/T_2 \quad (1.39)$$

Отношение любых двух температур равно отношению значений теплоты, полученной и отданной машиной (цикл Карно), обратимо действующей между этими температурами.

Считая теплоту, полученную системой, положительной, а отданную теплоприемнику отрицательной, можно записать:

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0, \text{ т.е. } \Sigma Q/T \quad (1.40)$$

$$\text{или} \int \delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0 \quad (1.41)$$

Т.к. любой цикл можно представить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, то последнее уравнение (1.41) справедливо для любого обратимого процесса.

Считая на каждом элементарном участке теплообмена $T = \text{const}$

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0 \text{ или для всего цикла:}$$

$$\oint \delta Q/T = 0$$

(круговой обратимый цикл)

Таким образом, алгебраическая сумма приведенных теплот $\delta Q/T$ для обратимого процесса (кругового) равна нулю.

Энтропия выражается уравнением:

$$dS = \delta Q/T \quad (1.42)$$

Это функция состояния системы, определяемая тем, что ее дифференциал при элементарном равновесном процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к термодинамической температуре системы.

$1/T$ – называют интегральным множителем, а

T – интегрирующим делителем для δQ .

Для конечного изменения системы:

$$\Delta S = \int \delta Q/T \quad (1.43)$$

Для изотермического процесса: $\Delta S = Q/T$

Для адиабатного процессе: $\Delta S = 0$

$$dS = 0$$

Т.о. при протекании обратимого процесса в любой изолированной системе ее энтропия не изменяется.

2.1 СВЯЗЬ ЭНТРОПИИ С ДРУГИМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Из I-начала термодинамики имеем:

$$\delta Q = dU + PdV,$$

а из II-начала термодинамики $dS = \delta Q/T$,

тогда $\delta Q = TdS = dU + PdV$, или

$$dU = TdS - PdV \quad (1.44)$$

из (II) имеем $\delta Q = dH - VdP$,

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + VdV + PdV$$

$$dH = TdS + VdP, \text{ тогда } TdS = dH - VdP \quad (1.45)$$

Эти уравнения (1.44 и 1.45) служат математической формулировкой, объединяющей оба начала термодинамики для обратимых процессов.

Для $S = \phi(V, T)$ уравнение (1.44) принимает вид:

$$dS = dU/T + PdV/T,$$

подставляя (1.18) имеем:

$$dS = C_V/TdT + (\partial P/\partial T)_V dV \quad (1.46)$$

$$PV = RT, \quad P/T = \text{const при } V = \text{const}$$

При переменных P и T

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (1.47)$$

$$PV = RT$$

$$V/T = \text{const при } P = \text{const}$$

При переменных P и V имеем:

$$dS = C_V/T(\partial T/\partial P)_V dP + C_P/T(\partial T/\partial V)_P dV \quad (1.48)$$

$$V/R = T/P \quad P/R = T/V$$

Из уравнений (1.46-1.48) можно вывести ряд соотношений, связывающих различные свойства системы при обратимом процессе.

Если соблюдается условие постоянства P , V или T , то уравнения (1.46-1.48) превращаются в соотношения, выражающие зависимость S от одного параметра.

Так, из уравнения (1.46) следует, что:

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T \quad (1.49)$$

и

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \quad (1.50)$$

а из уравнения (1.47):

$$(\partial S/\partial T)_P = C_P/T \quad (1.51)$$

и

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P \quad (1.52)$$

В зависимости от свойств объекта, к которому прилагаются общие уравнения (1.46-1.48), они приобретают тот или иной вид.

Так, для идеального газа в согласии с уравнением Менделеева – Клапейрона они превращаются соответственно в

$$dS = C_V dT/T + R dV/V \quad (1.53)$$

$$dS = C_P dT/T - R dP/P \quad (1.54)$$

и

$$dS = C_V dP/P + C_P dV/V \quad (1.55)$$

Интегрирование уравнений (1.46-1.48) в соответствии с уравнением:

$$\int^e dS = S_2 - S_1 = \int^e \delta Q/T, \quad (1.56)$$

вытекающим из соотношения (1.42), дает конечное изменение энтропии при обратимом переходе из состояния 1 в состояние 2. Так при обратимом изотермическом процессе (при плавлении, парообразовании, возгонке, аллотропических превращениях)

$$S_2 - S_1 = Q/T \quad (1.57)$$

где S_2 – и S_1 – мольные (удельные) энтропии получают из исходных фаз. Q и T – теплота (мольная или удельная) и температура при данном фазовом превращении.

Если же, например, протекает обратимый адиабатный процесс, то:

$$\Delta S = 0 \quad (1.58)$$

В общем случае изучаемый объект связан теплообменом с другим телом. Представим себе, что роль последнего играет некий резервуар; назовем его тепловым источником. Если предположить, что он чрезвычайно велик, или, что одно и то же, обладает огромной теплоемкостью, то его температуру можно считать в процессе теплообмена неизменной.

Расширим границы системы, включив в нее наряду с «рабочей» системой (так будем называть систему, в которой происходит изучаемый процесс) и тепловой источник. Тогда теплообмен будет происходить внутри искусственно построенной системы, т.е. последняя будет изолированной. Поэтому в соответствии с уравнением (1.58) для системы в целом $\Delta S = \Delta S_{\text{раб сист}} + \Delta S_{\text{тепл сист}} = 0$ (1.59)

Это значит, что при протекании в любой изолированной системе обратимого процесса ее энтропия не изменяется.

Если система претерпевает необратимое изменение, то в уравнениях (1.42 1.44-1.58) знак $=$ превращается в знак $>$, так для необратимого изотермического процесса:

$$dS > Q/T \quad (1.60)$$

$$\text{для необратимого адиабатного процесса: } \Delta S > 0 \quad (1.61)$$

Поэтому для нашей системы в целом (перенеся рассуждения с обратимого на необратимый процесс)

$$\Delta S = \Delta S_{\text{раб сист}} + \Delta S_{\text{тепл сист}} > 0, \quad (1.62)$$

т.е. при протекании в изолированной системе необратимого процесса ее энтропия возрастает.

Изменение энтропии при заданных начальных и конечных состояниях системы не зависит от пути процесса, и, в частности от того, протекает он обратимо или необратимо. Однако только для обратимого процесса ΔS связано с характеристиками процесса знаком равенства.

Поэтому для вычисления ΔS необратимого процесса его мысленно необходимо провести обратимо.

2.2 ВЫЧИСЛЕНИЕ ΔS ДЛЯ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Равновесный фазовый переход — это процесс изотермический. Изменение энтропии системы при переходе 1 моля вещества из одной фазы в другую можно определить из выражения: $\Delta S = Q/T$.

В однокомпонентных системах определенному значению температуры фазового перехода $T_{ф.п.}$ в условиях равновесия соответствует определенное давление P . из $T_{ф.п.} = \text{const}$ для этих систем следует $P = \text{const}$, что позволяет вместо теплоты Q использовать энтальпию фазового перехода $\Delta H_{ф.п.}$, значения которых приведены в физико-химических таблицах. Таким образом, $\Delta S_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} / T_{ф.п.}$ (1.63)

2.3 ВЫЧИСЛЕНИЕ ΔS ДЛЯ РАВНОВЕСНОГО НАГРЕВАНИЯ ИЛИ ОХЛАЖДЕНИЯ ТЕЛА

Этот процесс заведомо неизотермический, поэтому исходное уравнение следует использовать в дифференциальной форме:

$$\Delta S = \delta Q/T \quad \text{или} \quad \Delta S = \int_1^2 \delta Q/T \, dT \quad (1.64)$$

При изобарном нагревании ($P = \text{const}$)

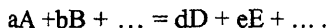
$\delta Q = dH = C_p dT$ (из 17) и

$$\Delta S_{(P = \text{const})} = \int_1^2 C_p dT/T = \int_1^2 C_p d(\ln T) \quad (1.65)$$

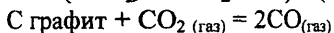
Если T_1 и T_2 не сильно различаются, т.е. для ограниченного температурного диапазона, в приближенных расчетах часто можно принять $C_p = \text{const}$, тогда:

$$\Delta S = C_p \ln T_2/T_1 \quad (1.66)$$

Изменение энтропии в химических реакциях вычисляются приемами, аналогичными вычислению ΔH по закону Гесса. Так для реакции:



$$\Delta S = (d \Delta S_D + e \Delta S_E + \dots) - (a \Delta S_A + b \Delta S_B + \dots)$$



$$\Delta S = 2 S_{\text{CO}} + (S_{\text{C}} + S_{\text{CO}_2})$$

Для $T = 1500^\circ \text{K}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 59,5 - (8 + 69,8) = 41,2 \text{ э.е.} \quad \text{энтропийная единица}$$

Изменение энтропии в системе, состоящей из двух (или нескольких) тел, можно определить как алгебраическую сумму изменений энтропии каждого тела в отдельности: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Также подсчитывается изменение энтропии, если процесс идет через несколько стадий, например, переход воды, взятой при температуре окружающей среды, в состояние перегретого пара, например, 200 °С.

Процессы:

- 1) нагревание воды с 25 °С до 100 °С ΔS_1 .
- 2) переход воды из жидкого в газообразное состояние – ΔS_2 .
- 3) Перегрев водяных паров – ΔS_3 .

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Как мы уже говорили функция состояния системы — энтропия является критерием самопроизвольного протекания процессов для изолированных систем, т.е. для систем, протекающих без теплообмена с окружающей средой. Однако, на практике чаще приходится иметь дело с системами, которые обмениваются с окружающей средой веществом, получают или отдают теплоту, производят работу, т.е. с системами, которые не являются изолированными.

Для таких систем (неизолированных) вместо энтропии в качестве критерия используют работу процесса.

В предельном случае, когда работа, совершаемая системой (или над системой) в ходе данного процесса бесконечно мала, направленность процесса может быть изменена также бесконечно малым воздействием на системы. Это соответствует понятию об обратимом равновесном процессе. Таким образом, условием самопроизвольности процесса является $A > 0$, а условием равновесия системы $A = 0$.

В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов используется максимальная полная работа.

В общем случае необходимо учитывать как максимальную работу расширения A_p , так и максимальную полезную работу A^1 .

Для бесконечно малого отрезка процесса условие самопроизвольности может быть записано в виде:

$$\delta A = \delta A_p + \delta A^1 = PdV + \delta A^1 > 0,$$

где A_p – работа расширения,

A^1 – остальные виды работы, объединяемые общим термином «полезная» работа.

Условие равновесия выражается уравнением:

$$\delta A = PdV + \delta A^1 = 0 \tag{1.67}$$

Удобной формой вычисления работы является использование термодинамических потенциалов Π – специальных функций состояния, характеризующих работоспособность системы:

$$A = \Pi_2 - \Pi_1 = \Delta \Pi \tag{1.68}$$

Потенциал относят к определенному количеству вещества, обычно к 1 моллю – мольный потенциал Π_m , тогда:

$$A = n (\Pi_m)_2 - n (\Pi_m)_1 = n \Delta \Pi_m$$

Единого термодинамического потенциала не существует. Используется система потенциалов (U , H , F , G), каждый из которых соответствует строго определенным условиям.

Наиболее общее выражение для определения максимальной работы основано на уравнении I- закона термодинамики:

$$\delta A = dU + PdV = dU + \delta A$$

$$I \quad \delta A = \delta A^I + PdV = \delta A - dU$$

Максимальная работа может быть получена только в равновесном процессе. Для такого процесса согласно II-закона термодинамики:

$$II \quad dS = \delta Q/T; \quad \delta Q = TdS$$

Подставив его в предыдущее уравнение, получаем:

$$\delta A = \delta A^I + PdV = \delta A - dU = TdS - dU$$

$$III \quad \delta A = TdS - dU \quad (1.69)$$

Это уравнение представляет собой объединенную математическую формулировку I и II законов термодинамики.

С помощью этого уравнения можно найти термодинамические потенциалы, изменение которых равно работе процесса, осуществляемого при определенных условиях.

I. При протекании обратимого процесса в любой изолированной системе $dS = 0$ (энергия системы не изменяется) $S = \text{const}$. Тогда

$$\delta A = TdS - dU; \quad \delta A = -dU \quad (1.70)$$

или $A = -\Delta U$, т.е. полная работа равна убыли внутренней энергии ($-\Delta U$).

Дополнительные условия:

$$a) V = \text{const}; \quad dV = 0$$

$$\delta A = \delta A^I + PdV (=0) = TdS (=0) - dU \quad (1.71)$$

$$\delta A = \delta A^I = -dU \quad \text{или} \quad A^I = -\Delta U,$$

т.е. убыль внутренней энергии ($-\Delta U$) определяет величину полезной работы. Эта работа представляет наибольший интерес при расчете химических реакций, фазовых переходов и других физико-химических процессов.

Таким образом, при $S = \text{const}$ и $V = \text{const}$ искомой функцией состояния, позволяющей определить работу в соответствии с уравнением:

$$A^I = -\Delta U \text{ является внутренняя энергия } U.$$

Ее называют изохорно-изотропным потенциалом:

$$A^I = -\Delta U$$

$$б) P = \text{const}$$

Из 1-го начала термодинамики следует (1.7-1.9):

$$\delta Q = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

$$\delta A = \delta A' + PdV = TdS - dU$$

$$\delta A' = -dU - PdV = -d(U + PV) = -dH$$

$$\delta A' = -dH \quad \text{или} \quad A' = -\Delta U \quad (1.72)$$

Таким образом, при $S = \text{const}$ и $P = \text{const}$ искомой функцией состояния, позволяющей определить работу в соответствии с уравнением:

$A' = -\Delta H$ является энтальпия H . Ее называют изобарно-изотропическим потенциалом.

$$\text{II. } T = \text{const} \quad (dT = 0)$$

Полная работа изотермического процесса может быть представлена выражением:

$$\delta A = TdS - dU = -d \overbrace{(U - TS)}^F = -dF$$

или $A = -\Delta F$ (73), где F – новая функция состояния, определяемая соотношением:

$$F = U - TS$$

Дополнительные условия:

$$\text{а) } V = \text{const} \quad (dV = 0)$$

$$\delta A = \delta A' + PdV (=0) = TdS - dU = -d \underbrace{(U - TS)}_F = -dF$$

$$\delta A = \delta A' + PdV (=0) \quad \delta A = \delta A' = -dF$$

$$A' = -\Delta F \quad (1.74)$$

F – назвали изохорно-изотермическим потенциалом ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$).

Эта функция выведена Гельмгольцем (в 1882 г.) поэтому часто называется «свободной энергией», «энергией» или «потенциалом Гельмгольца».

$$\text{б) } P = \text{const} \quad (dP = 0)$$

$$\delta A = \delta A' + PdV = TdS - dU$$

$$\delta A' = TdS - dU - PdV = -d \overbrace{(U - TS - + PV)}^F = -d \underbrace{(F + PV)}_G = -dG \quad (1.75)$$

G – новая функция состояния. Ее называют изобарно-изотермическим потенциалом ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$), или «свободной энтальпией», «энергией Гиббса».

$$G = F + PV = U - TS + PV = H - TS \quad (1.76)$$

G – мало отличается от F , особенно для жидких и твердых веществ.

Уравнения, связывающие F и G с их температурными производными называют уравнениями Гиббса-Гельмгольца.

С помощью рассмотренных термодинамических потенциалов можно сформулировать условия равновесия и самопроизвольности различных процессов.

Вид процесса	У С Л О В И Я	
	Равновесия ($\delta A^1 = 0$)	Самопроизвольности ($\delta A^1 > 0$)
$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU = 0$	$dU < 0$
$S = \text{const}, P = \text{const}$	$dH = 0$	$dH < 0$
$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF = 0$	$dF < 0$
$T = \text{const}, P = \text{const}$	$dG = 0$	$dG < 0$

Все названные термодинамические потенциалы являются характеристическими функциями состояния, которые вместе со своими производными по соответствующим переменным позволяют в явном виде выразить все термодинамические свойства системы:

Потенциалы (U , H , F , G) широко используются в различных термодинамических расчетах.

Рассмотрим изобарно-изотермический потенциал G .

Независимые переменные T и $P = \text{const}$.

$$G = U - TS + PV$$

Полный дифференциал этого выражения:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$\delta A = \delta A^1 + PdV = TdS - dU; \quad TdS = dU + PdV + \delta A^1$$

как правило $\delta A^1 = 0$ (δA^1 - связано с изменением химической природы системы, мы ее исключаем, т.к. мы выясняем зависимость между свойствами определенного вещества), здесь изменение химической природы системы нам не обязательно). Значит: $TdS = dU + PdV$

Заменим в полном дифференциале: $dG = dU + PdV$ на TdS , тогда:

$$dG = TdS - TdS - SdT + VdP = -SdT + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

Если теперь это выражение сравнить с формальной записью полного дифференциала функции 2-х переменных:

$$G = f(T, P)$$

$$dG = \left(\frac{dG}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dG}{dP}\right)_T dP, \quad (1.77)$$

то получим значение частных производных изобарно-изотермического потенциала G по температуре и давлению.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1.78) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.79)$$

Это равенство показывает, что потенциал G с ростом температуры всегда уменьшается, т.к. $S > 0$, а с ростом давления потенциал G всегда возрастает.

С изобарным потенциалом и его производными можно связать также и любые другие характеристики системы: U, F, H, C_p и др.

$$(из G = U - TS + PV)$$

$$U = G + TS - PV = G - T (dG/dT)_P - P(dG/dP)_T; \quad (1.80)$$

$$(Из G = H - TS) \quad H = G + TS = G - T (dG/dT)_P \quad (1.81)$$

$$(Из G = F + PV) \quad F = G - PV = G - P (dG/dP)_T \quad (1.82)$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_P = [\partial (G + TS) / \partial T]_P = (\partial G / \partial T)_P + S + T (\partial S / \partial T)_P =$$

$$(\partial G / \partial T)_P + S + T (\partial S / \partial T)_P = (\partial G / \partial T)_P - (\partial G / \partial T)_P + T [\partial / \partial T (-\partial G / \partial T)_P] =$$

$$- T (\partial^2 G / \partial T^2)_P; \quad C_p = - T (\partial^2 G / \partial T^2)_P \quad (1.83)$$

Изменение термодинамического потенциала является критерием равновесия и самопроизвольности процессов $\Delta F < A^1 \max A_{необр} < A_{обр}$, поэтому $-\Delta F < A^1 \max$ и $-G > A^1 \max$.

Если система находится под действием только внешнего давления и $A^1 = 0$, то $\Delta F < 0$ и $\Delta G < 0$, т.е. при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал убывает. Это следует и из смысла потенциала (потенциальная энергия в ходе процесса уменьшается) и справедливо в случаях, когда $A^1 \neq 0$. Например, химическое взаимодействие протекает до тех пор, пока производится полезная работа (переход энергии в электрическую). По мере протекания процесса термодинамический потенциал снижается, достигая минимума, т.е. критерием равновесия является:

$$F = 0 \text{ и } \Delta G = 0$$

В общем виде все процессы охватываются соотношением:

$$F \leq 0 \quad \Delta G \leq 0$$

4. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Основным признаком любой химической реакции и многих процессов, протекающих в растворах, является изменение состава системы. Поэтому для полной характеристики системы следует учитывать состав каждой фазы.

$$\text{Уравнения: } dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

отвечают предположению о том, что рассматриваемая система содержит одно вещество или несколько веществ, но не взаимодействующих друг с другом.

Для системы, содержащей K компонентов G должен рассматриваться как функция $(K+2)$ – независимых переменных (T, P и числа молей компонентов $P_1, P_2, \dots, P_K$, т.е.)

$$G = f(T, P, P_1, P_2, \dots, P_K) \text{ (поэтому и говорим } K+2 \text{ – независимые переменные)}$$

Для изохорно-изотропного потенциала:

$U = \varphi(S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$, т.е. общая энергия системы определяется ее объемом, энтропией и составом.

Поэтому изменение энергии будет зависеть не только от изменения объема и энтропии, но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее.

Обозначим индексом n_j условие постоянства $n_1, n_2, n_3, \dots$, т.е. чисел молей всех веществ, кроме вещества i и индексом N - состав, (т.е. число молей всех веществ).

Дифференциал внутренней энергии:

$$dU = (\partial U / \partial S)_{n_1, n_2, n_3} dS + (\partial U / \partial V)_{S, n_1, n_2, n_3} dV + (\partial U / \partial n_1)_{S, n_1, n_2, n_3} dn_1 + (\partial U / \partial n_2)_{S, n_1, n_3} dn_2 + \dots = (\partial U / \partial S)_{N, N} dS + (\partial U / \partial V)_{S, N} dV + \sum (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} dn_i$$

Если состав системы не изменяется, то последний член этого уравнения превращается в ноль, и это уравнение принимает вид:

$$dU = TdS - PdV$$

Величина $(\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} = \mu_i$ (1.84) есть приращение внутренней энергии данной фазы системы при увеличении (количества) массы данного вещества на единицу, если энтропия (S), объем (V) и массы всех остальных веществ остаются постоянными.

μ_i называют химическим потенциалом i -го компонента. Эта величина введена Гиббсом в 1875 году, им она отнесена к единице массы.

Таким образом, химический потенциал (μ) какого-либо компонента показывает, на сколько увеличивается потенциал системы при добавлении к ней небольшого количества этого компонента, причем увеличение потенциала условно отнесено к одному молу добавляемого вещества.

Каждый вид энергии рассматривается как произведение двух величин – фактора интенсивности (интенсивного свойства) и фактора экстенсивности, - фактора емкости (экстенсивного свойства), например:

1) Механическая энергия	f	$\cdot$	dl
	сила		приращение пути
2) Объемная энергия	P	$\cdot$	dV
	давление		приращение объема
3) Химическая энергия	μ	$\cdot$	dn
	хим. потенциал		изменение состава

Тогда в общем виде можно записать:

$$dU = TdS - (Xdx + Ydy + \dots),$$

где X и Y – факторы интенсивности,

x и y – соответствующие им факторы емкости.

Если допустить, что $dx = dy = \dots = 0$, т.е. система не подвержена действию никаких внешних сил, то это выражение примет вид:

$$dU = TdS$$

Таким образом, факторы интенсивности являются потенциалами (T – потенциал тепловой “энергии”, μ – потенциал химической энергии и т.д.).

Каждый раз, когда две системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, происходит выравнивание потенциалов за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, температура – за счет изменения энтропии и т.д.

Подобно тому, как $t^{\circ}\text{C}$ является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при переходе массы. Он приводит к установлению химического равновесия.

Как и другие факторы интенсивности химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент наступления равновесия он становится одинаковым во всех сосуществующих фазах, в которых находится данное вещество.

Таким образом, химической переменной является количество вещества. Избыток вещества как-бы компенсирует меньшую силу его химического сродства.

Если считать, что на систему действует лишь внешнее давление, то при независимых переменных S, V и $p_1, p_2, p_3, \dots$ получим уравнение:

$$1) dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.85)$$

$$2) \text{ При независимых переменных: } S, P, n_1, n_2, n_3, \dots \\ dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.86)$$

$$3) \text{ Применяя в качестве переменных } T, V, n_1, n_2, n_3, \dots \text{ находим:} \\ dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.87)$$

$$4) \text{ При независимых переменных } P, T, n_1, n_2, n_3, \dots \text{ имеем:} \\ dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1.88)$$

Взяв соответствующие частные производные из уравнений (1.85-1.88), можно получить определительные уравнения для различных термодинамических параметров. Из этих же уравнений следует:

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{P, S, n_j} = (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} \quad (1.89)$$

Т.е. химический потенциал данного вещества равняется частной производной от любого термодинамического потенциала данной фазы по числу молей данного вещества при условии, что соответствующие термодинамические параметры и числа молей остальных веществ остаются постоянными. Другими словами, он является парциальным мольным значением термодинамического потенциала при условии неизменности соответствующих параметров состояния.

Химический потенциал имеет важное свойство: во всех фазах равновесной системы химические потенциалы данного компонента одинаковы.

Так, если в двух взаимно не смешивающихся жидкостях I и II растворено третье вещество A, то между химическими потенциалами этого вещества в растворах I и II μ_A^I и μ_A^{II} существует такое отношение:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II}$$

4.1 ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Химический потенциал компонента, входящего в состав смеси идеальных газов совпадает с мольными изобарно-(или изохорно-) изотермическим потенциалом этого вещества в чистом виде.

$G = H - TS$ (выразим G через значения H и S).

Для идеального газа определяется из выражения:

$$dH = C_p dT$$

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT,$$

где H_0 – энтальпия газа при температуре T_0 ,

C_p – мольная теплоемкость газа.

Для определения S исходят из уравнения:

$$\delta A = \delta A' + PdV = TdS - dU$$

- это объединенная математическая формулировка I и II законов термодинамики.

Имея в виду, что единственным видом работы, которую может совершить идеальный газ, является работа расширения PdV и $\delta A'$ можно пренебречь, можно записать:

$$dS = \frac{(dU + PdV)}{T}$$

В соответствии с соотношением $dU = C_v dT$ заменим dU в первой части равенства выражением $dU = C_v dT$ и исключим из него мольный объем, используя уравнение Менделеева-Клайперона: $V = RT/P$

$$dV = R(1/P dT - TdP/P^2) = R PdT - TdP/P^2 = R dT/P - RT dP/P^2$$

После этих преобразований уравнение:

$$dS = \frac{(dU + PdV)}{T} = \frac{(C_v dT + PRdT/P - PRTdP/P^2)}{T} = C_v dT/T + R/T dT -$$

RdP/P

Интеграл этого уравнения можно представить в следующем виде:

$$S = S_0 + \int_0^T C_v dT/T + R \int_0^T dT/T - R \int_1^P dP/P = S_0 + \int_0^T C_v dT/T +$$

$$R \int_0^T dT/T - R \ln P$$

где S_0 – значение энтропии при определенных условиях, т.е. при T_0 и $P = 1$ атм. $G = H - TS$ $H = H_0 + C_p dT$

$$G = H_0 + \underbrace{\int_0^T dT - TS_0 - T \int_0^T C_v dT/T - TR \int_0^T dT/T + TR \ln P}_{G(T)} \quad (1.90)$$

$G(T)$

Все слагаемые правой части этого уравнения являются функциями только температуры, кроме последнего члена, которое зависит также и от давления. Обозначим сумму пяти первых слагаемых через $G(T)$, то полученное выражение примет вид:

$$G = G(T) + RT \ln P \quad (1.91)$$

или если речь идет об i – о компоненте газовой смеси, взятом в чистом виде:

$$G_i^0 = G_i(T) + RT \ln P \quad (1.92)$$

Для каждого из компонентов в смеси идеальных газов, находящихся при:

$$P = \text{const} \text{ и } T = \text{const}$$

$$dG = -SdT(=0) + VdP(=0) + \mu_i dn_i \text{ для } i\text{-го компонента } \mu_i = \text{const} = G_i^0$$

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n} \text{ - а это и есть } G_i^0.$$

Это вытекает из выражения: $G = H - TS$

$S = S_0$ (остальные параметры при T и $P = \text{const}$ превращаются в ноль, т.е. $dP = 0$; $dT = 0$; $H = H_0 + \int_0^T C_p dT$; $H = H_0$), тогда: $G_i^0 = H_0 - TS_0$.

Поэтому выражение для мольного изобарного потенциала можно использовать и для определения химического потенциала:

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln P_i, \quad (1.93)$$

где $\mu_i(T)$ – составляющая химического потенциала, которая зависит только от температуры, а не от состава смеси.

P_i – парциальное давление рассматриваемого газа в системе.

Это уравнение химического потенциала идеального газа применяется при анализе химических равновесий. Вместо парциального давления можно использовать концентрацию:

$C_i = n_i/V$ – число молей системы.

$$P_i V = n_i RT; \quad P_i = n_i RT/V = RTC_i$$

Тогда:

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln(RT) + RT \ln C_i$$

или

$$\mu_i = \mu_i^1(T) + RT \ln C_i \quad (1.94)$$

$$[\mu_i(T) + RT \ln(RT)] = \mu_i^1(T)$$

$\mu_i^1(T)$ – новая функция температуры, отличная от $\mu_i(T)$.

Указанными уравнениями можно пользоваться и в том случае, если свойства газа не позволяют рассматривать его как идеальный газ (при повышенных давлениях и пониженных температурах). При этом вместо действительного парциального давления (P_i) в уравнение вводят некоторое фиктивное давление газа f_i , называемое летучестью. Оно подбирается таким образом, чтобы было справедливо уравнение:

$$f_i V = n_i RT \quad (1.95)$$

Аналогичным способом действительную концентрацию C_i заменяют соответствующей фиктивной концентрацией – активностью a_i :

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln f_i$$

$$\mu_i = \mu_i^1(T) + RT \ln a_i \quad (1.96)$$

Значения $\underline{f}_i$ и $\underline{a}_i$ рассчитывают по экспериментальным данным.

СПОСОБЫ РАСЧЕТА ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНО – И – ИЗОХОРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛОВ В НЕКОТОРЫХ КОНКРЕТНЫХ ПРОЦЕССАХ

Изменение ΔG , представляющее максимальную работу, равно нулю для любого обратимого или равновесного процесса, который протекает при P и $T = \text{const}$. Точно так же для любого обратимого процесса при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ всегда $\Delta F = 0$.

Изменение ΔG в обратимом процессе при $P = \text{const}$ и изменении температуры от T_1 до T_2 , может быть найдено по уравнению:

$$(\partial G / \partial T)_P = -S \quad \Delta G = - \int_{T_1}^{T_2} S dT \quad (1.97)$$

Изменение ΔF в обратимом процессе при $V = \text{const}$ и изменении температуры от T_1 до T_2 (это вывод из $F = U - TS$; $dF = dU - TdS - SdT$; $TdS = dU + PdV$ подставим значение TdS : $dF = -PdV - SdT$; $F = \varphi(V, T)$

$$dF = (\partial F / \partial V)_T dV + (\partial F / \partial T)_V dT; \quad (\partial F / \partial V)_T = -P; \quad (\partial F / \partial T)_V = -S$$

$$\Delta F = - \int_{T_1}^{T_2} S dT \quad (1.98)$$

Таким образом, чтобы найти ΔG и ΔF в процессе изобарного или изохорного нагревания или охлаждения системы, необходимо знать зависимость энтропии от температуры для соответствующего диапазона последней.

Эту зависимость рассчитывают:

$$1) \text{ по формуле } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q / T \text{ или } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT / T$$

или $\Delta S = C_p \ln T_2 / T_1$ (при сравнительно небольших разностях между T_1 и T_2). (Это для изобарного процесса).

2) по экспериментальным кривым:

$$C_p = f(T) \text{ и } C_v = f(T)$$

II. Рассмотрим теперь как изменяется изобарный потенциал в обратимых изотермических процессах ($T = \text{const}$), если не выполняется условие: $P = \text{const}$

Согласно соотношения $(dG/dP)_T = V$ (из выведенного ранее $G = U - TS + PV$; $(\partial G / \partial P)_T = V$).

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (1.99)$$

Если изменение давления вызвано изменением объема системы (расширение или сжатие), то для вычисления интеграла необходимо знать зависимость между объемом и давлением (в интервале значений последнего

$P_1 - P_2$ при заданной температуре). Такая зависимость обычно выражается графически или в виде уравнения состояния. В простейшем случае, если система представляет собой идеальный газ, используя уравнение Менделеева-Клапейрона, получим для n – молей:

$$\Delta G = nRT \ln P_2/P_1 \quad (1.100)$$

Изменение изохорного потенциала в рассмотренном процессе определяется уравнением:

$$(\partial F/\partial V)_T = -P \quad \Delta F = \int_1^2 (-P) dV \quad (1.101)$$

При использовании уравнения состояния идеального газа получаем:

$$\Delta F = nRT \ln V_1/V_2 = nRT \ln P_2/P_1 \quad (1.102)$$

т.е. изохорный и изобарный потенциалы идеального газа в процессе его изотермического расширения или сжатия изменяются одинаково.

III. Расчет изменения G и F в реальных необратимых процессах.

Т.к. G и F являются функциями состояния, то к величинам ΔG и ΔF применим Закон Гесса.

Расчет сводится к мысленной замене реального процесса цепью последовательных обратимых процессов из числа рассмотренных выше, а затем к определению изменения потенциала в каждом из этих процессов и суммированию полученных величин ΔG и ΔF .

Расчет ΔG может быть сведен также к определению изменений энтальпии ΔH и энтропии ΔS , соответствующих переходу из заданного начального в заданное конечное состояние.

Действительно, согласно: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.103)$$

Изменение изохорного потенциала можно рассчитывать по изменению внутренней энергии и энтропии в соответствии с уравнением:

$$F = U - TS \quad \text{и} \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Пример:

При $t = -5^\circ \text{C}$ равновесное давление насыщенного пара над твердым бензолом равно $2,28 \cdot 10^3$, а над переохлажденным (жидким) бензолом $2,64 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Найти ΔG в процессе затвердевания одного моля переохлажденного бензола при этой температуре, считая пары бензола идеальным газом.

Поскольку давление пара в начальном состоянии (жидкость) и конечном (твердый бензол) различаются, рассматриваемый фазовый переход является необратимым.

Мысленно заменим его следующий цепью обратимых процессов:

а) обратимое испарение жидкого бензола при $P = 2,64 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и

$T = 273 - 5 = 268 \text{ К}$;

б) обратимое снижение давления пара от $2,64 \cdot 10^3$ до $2,28 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и (расширение) $T = 268 \text{ К}$;

в) обратимая конденсация пара в твердую фазу при $P = 2,28 \cdot 10^3 \text{ Па}$ и

$T = 268 \text{ К}$

Общее изменение $\Delta G = \Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_v$

Для обратимых фазовых переходов (а) и (в) происходящих при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $\Delta G_a = 0$ и $\Delta G_b = 0$

Изменение изобарного потенциала при изотермическом расширении (б) можно найти по уравнению:

$$\Delta G = nRT \ln P_2/P_1$$

$$\Delta G = \Delta G_6 = 8,314 \cdot 268 \cdot 2,301 \lg 2,28 \cdot 10^3 / 2,64 \cdot 10^3 = - 328 \text{ Дж/моль}$$

$$n = 1 \quad R = 8,314 \text{ Дж/град}$$

Величина $\Delta G < 0$, таким образом, рассматриваемый процесс может протекать самопроизвольно.

5 КЛАССИФИКАЦИЯ РАВНОВЕСИЙ

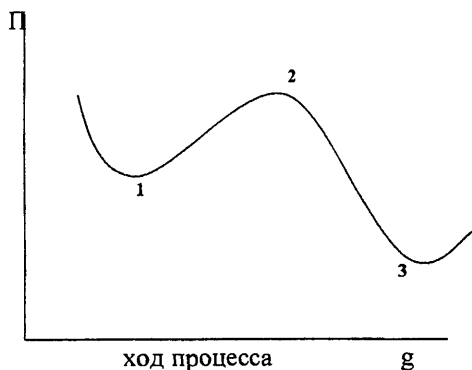


Рис.1.

где g – количество образовавшегося продукта

Π – потенциал (например, G)

Потенциальная кривая, характеризующая основные виды равновесных состояний показана на рис. 1.

По оси абсцисс откладывается параметр, характеризующий ход предполагаемого процесса (например: количество образовавшихся продуктов).

По оси ординат – потенциал Π , соответствующий условиям осуществления процесса (например, $\Pi = G$, если этими условиями являются $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$).

Равновесию системы соответствует условие $d\Pi = 0$, т.е. равновесное состояние должно характеризоваться экстремумом на кривой изменения потенциала.

На рисунке представлено 3 характерных типа таких экстремумов, которые могут быть максимумом (2) или минимумом (1 и 3).

Если система находится в равновесном состоянии 2, любое малое отклонение от этого состояния будет сопровождаться уменьшением потенциала.

Самопроизвольно вернуться в это состояние система уже не может, т.к. при этом потенциал должен был бы увеличиться.

Такое равновесное состояние, при незначительных отклонениях от которого система больше в него не возвращается, называется неустойчивым равновесием (нестабильным). Признаком неустойчивости равновесия является:

$$d^2 P < 0 \quad (1.104)$$

Практически неустойчивое равновесие не осуществимо, т.к. нельзя изолировать систему от бесконечно малых внешних воздействий.

Точки 1 и 3 характеризуют устойчивое равновесие (стабильное): небольшие отклонения от этих состояний сопровождаются увеличением потенциала, а возвращение в них — его уменьшением.

Признаком устойчивости равновесия является:

$$d^2 P > 0 \quad (1.105)$$

Устойчивость равновесий может быть различна.

- 1) Состояние характеризуется точкой 1. Достаточно сильное воздействие на систему может привести к тому, что потенциал системы, пройдя через максимум 2, начнет уменьшаться.

При этом самопроизвольное возвращение системы в состояние 1 станет невозможным, т.к. для этого понадобится увеличение потенциала.

В точке 3 система имеет наименьший возможный потенциал, т.е. эта точка является абсолютным минимумом, поэтому соответствующее состояние является наиболее устойчивым.

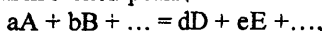
Система из любого другого состояния будет стремиться перейти в состояние 3.

Однако, в некоторых случаях (точка 1) такому переходу может препятствовать потенциальный барьер. Преодолеть этот барьер система может только благодаря внешнему воздействию.

Состояние, из которых в принципе возможен переход в другие состояния с меньшим потенциалом, но этому препятствует потенциальный барьер, называют метастабильным (например: пересыщенные растворы, внесение кристаллов растворенного вещества способствует переходу его в устойчивое 2-х фазное состояние).

6 ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

С момента наступления равновесия в реагирующей системе концентрации или парциальные давления веществ не изменяются, поэтому для химической реакции :



протекающей при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$ будут неизменными и отношения:

$$K_c = C_D^d \cdot C_E^e / (C_A^a \cdot C_B^b) \text{ и } K_p = P_D^d \cdot P_E^e / (P_A^a \cdot P_B^b), \quad (1.106)$$

где C_i и P_i — соответствуют равновесные концентрации и парциальные давления,

K_c и K_p — константы химического равновесия.

Определим, как получаются эти величины. Изменение энергии Гиббса определится для приведенной реакции (по закону Гесса):

$$\Delta G = (d\bar{G}_D + e\bar{G}_E + \dots) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B + \dots)$$

Если все вещества находятся в стандартном состоянии, совпадающем со стандартными состояниями чистых компонентов, то изменение энергии Гиббса ΔG будет ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = (dG_D^0 + eG_E^0 + \dots) - (aG_A^0 + bG_B^0 + \dots)$$

Поэтому

$$\Delta G - \Delta G^0 = [d(\bar{G}_D + G_D^0) + e(\bar{G}_E - G_E^0) + \dots] - [a(\bar{G}_A - G_A^0) + b(\bar{G}_B - G_B^0) + \dots] \quad (1.107)$$

Это уравнение справедливо для любой системы — как гомогенной, так и гетерогенной. Изменение энергии Гиббса при $T = \text{const}$ равно:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln f_i / f_i^0 = RT \ln a_i \quad (1.108)$$

где f — летучесть вещества;

f^0 — стандартное значение летучести вещества;

a_i — активность = f_i / f_i^0 ;

Тогда

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT(\ln a_D^d \cdot a_E^e / a_A^a \cdot a_B^b), \quad (1.109)$$

где a_D , a_E , a_A , a_B — активности, соответствующие любому моменту реакции. При равновесии $G = 0$, поэтому:

$$- \Delta G^0 = RT \ln a_D^d \cdot a_E^e / a_A^a \cdot a_B^b = RT \ln K_a \quad (1.110)$$

$K_a = a_D^d \cdot a_E^e / a_A^a \cdot a_B^b$; K_a — константа равновесия.

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_a = - 4,576 \lg K_a \quad (1.111)$$

$\Delta G^0 = - 4,576 \lg K_a$ — уравнение изотермии.

Константа равновесия зависит только от температуры. Для газа

$a_i = f_i$, поэтому $K_a = K_f$.

Если давление в системе невелико, то $f_i = P_i$ и $K_a = K_f = K_p$

Тогда:

$$K_p = P_D^d \cdot P_E^e / P_A^a \cdot P_B^b \text{ или } K_c = C_D^d \cdot C_E^e / C_A^a \cdot C_B^b$$

Константа выражается в случае газов давлением K_p или через концентрацию C K_c . Определим связь между ними.

Для n — молей газа из $P_i V_i = nRT$

$$P_i = n_i RT / V_i; \quad n_i / V_i = C_i,$$

тогда :

$$P_i = C_i RT; \quad K_p = K_c (RT)^n \quad (1.112)$$

$\Delta n = (n_1 - n_2)$ – изменение числа молей газообразных реагентов. Так для приведенной реакции:

$$n_1 = d + e; \quad n_2 = a + b \quad (1.113)$$

6.1 МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Почти для всех наиболее распространенных в производственных процессах химических реакций константы равновесия определены экспериментально и для практических расчетов их обычно берут из справочников.

Можно подсчитать K_p и по различным уравнениям изохоры, изобары и изотермы реакции, энтропийным методом, по приближенному уравнению Нернста, приближенным методом и т.д.

6.1.1 МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗЛИЧНЫМ УРАВНЕНИЯМ

$$G = H - TS$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S;$$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} + T(\partial \Delta G / \partial T)_p$$

$$\Delta G / T = \Delta H / T + (\partial \Delta G^0 / \partial T)_p; \quad \Delta G = 0 \quad \Delta H = 0$$

или для стандартной реакции:

$$d/dT(\Delta G^0 / T) = -\Delta H^0 / T^2$$

подставив в него значение:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

$$d/dT (-RT \ln K_a / T) = -\Delta H^0 / T^2$$

$d \ln K_a / dT = \Delta H^0 / RT^2$ – это уравнение Вант-Гоффа или уравнение изобары реакции.

$$\ln K_2 / K_1 = \Delta H / R (T_2 - T_1) / T_1 T_2 \quad (1.114)$$

ΔH^0 – стандартный тепловой эффект реакции. Аналогично будет и по отношению к K_p : $d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2$ (1.115)

Вывод уравнения изобары Вант-Гоффа (по Кирееву)



$$K_p = P_D^d P_E^e / P_A^a P_B^b \text{ или } K_f = f_D^d f_E^e / f_A^a f_B^b$$

для равновесного состава компонентов

когда P небольшое, то $f = P$

A для произвольно заданного состава (не равновесного)

$$P^1 d_D; P^1 e_E; P^1 a_A; P^1 b_B$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}},$$

тогда $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}} = -RT \ln K_p + (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (RT \sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}} = RT[(\sum n_i \ln P_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln P_i)_{\text{нач}} - \ln K_p] = RT[\ln(P^1 d_D P^1 e_E / (P^1 a_A P^1 b_B)) - \ln K_p] \quad (1.116)$$

Дифференцируя уравнение изотермы по Т, с учетом, что составы $P^1 d_D; P^1 e_E; P^1 a_A; P^1 b_B$ заданы и, следовательно, что не зависят от Т, получаем:

$$d(\Delta G)/dT = R \ln(P^1 d_D P^1 e_E / (P^1 a_A P^1 b_B)) - R \ln K_p - RT d \ln K_p / dT; \quad (1.117)$$

подставляем в нее значение ΔG из (1.116) и $(d(\Delta G)/dT)_p$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H + T d \left(\frac{dG}{dT} \right)$$

Из (1.116) и (1.117) следует

$$RT \ln(P^1 d_D P^1 e_E / (P^1 a_A P^1 b_B)) - RT \ln K_p = \Delta H + RT \ln P^1 d_D P^1 e_E / (P^1 a_A P^1 b_B) - RT \ln K_p - RT^2 d \ln K_p / dT;$$

$$\text{откуда } \Delta H = RT^2 d \ln K_p / dT; \quad d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2 \quad (1.118)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} = \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (1.119)$$

Вывод формулы изобары Вант-Гоффа (по Карапетьянцу)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH + T(dG/dT)_p$$

$$dG/T = dH/T + (dG/dT)_p$$

$$(\Delta G - \Delta G^0)/T = (\Delta H - \Delta H^0)/T + (dG/dT)_p = 0$$

При равновесии $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$

$$\Delta G = 0; \quad \Delta H = 0 \quad \text{и} \quad \Delta S = 0 \quad (\text{так как } \Delta S (dG/dT)_{p,T} = 0)$$

Тогда:

$$-\Delta G^0/T = -\Delta H^0/T; \quad \Delta G^0/T = \Delta H^0/T$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

Продифференцируем:

$$d(\Delta G^0/T) = d(\Delta H^0/T)/dT; \quad -d(RT \ln K_a/T)/dT = \pm \Delta H^0/T^2$$

$$d \ln K_a/dT = \Delta H^0/T^2$$

или

$$\ln K_2/K_1 = -\Delta H^0/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln K_2/K_1 = -\Delta H^0/R (1/T_1 - 1/T_2) = H^0/R (T_2 - T_1)/(T_1 - T_2) \quad (1.120)$$

Уравнение изохоры реакции

$$d \ln K_c / dT = \Delta U^0 / RT^2$$

(отличие – вместо ΔH берется ΔU , т.к. при $V = \text{const}$ $F = U - TS$).

Проинтегрируем и получим $\ln K_2/K_1 = \Delta U/R \cdot (T_2 - T_1)/(T_1 T_2)$ (1.121)

Вывод аналогичный предыдущему уравнению (изобары Вант-Гоффа).

Уравнение изотермы реакции

(см. вывод в разделе 6. Химическое равновесие)

$$\Delta G = - RT \ln K_a = - 4,576 T \lg K_a \quad (1.122)$$

6.1.2 ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД

Если допустить в первом приближении, что $\Delta H = \text{const}$, то из уравнения изобары реакции следует: $\int d \ln K_a = \Delta H/R \int d^2 T/T^2$

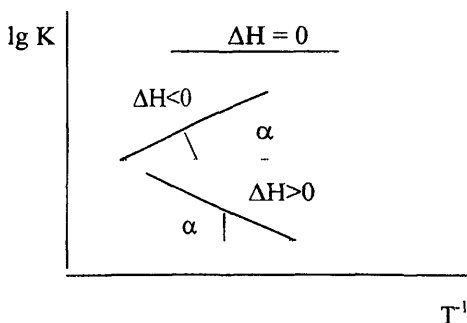
$$\lg K_a = \Delta H^0 / 4,576 T + C(\text{const})$$

или

$$\lg K_a = A/T + B$$

$$\Delta H^0 = - 4,576 d \lg K_a / dT^{-1} = - 4,576 \lg \alpha \quad (1.123)$$

$$\text{отсюда: } \lg (K_a)_{T_2} / (K_a)_{T_1} = \Delta H^0 / 4,576 (1/T_1 - 1/T_2)$$



A и B – постоянные; α – угол, образованный прямой линией $\lg K = \varphi(T^{-1})$ и осью абсцисс. Строятся такие графики для различных реакций.

Если известны тепловой эффект реакции и константа равновесия при одной температуре, то с помощью уравнения $\Delta H^0 = - 4,576 d \lg K_a / dT^{-1} = 4,576 \lg \alpha$, а также соответствующего ему графика можно найти значение K_p при любой температуре, а также по значениям $(K_a)_{T_1}$ и $(K_a)_{T_2}$ определить среднее значение ΔH^0 реакции в данном температурном интервале.

Для приближенных расчетов часто применяют уравнение:

$$\Delta G = a + bT \quad (1.124)$$

Значения a и b для различных реакций приведены в справочной литературе.

6.1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ K_p ПО АБСОЛЮТНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ЭНТРОПИЙ

Используем уравнение:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S_T$$

ΔS^0 – алгебраическая сумма стандартных энтропий S^0_T реагентов.

Вычислив ΔG^0_T с помощью уравнения:

$$\Delta G^0_T = -4,576 T \lg K$$

определяют $\lg K$ при данной температуре.

При наличии значений S^0_{298} вычисления еще более упрощаются, т.к. в этом случае расчетное уравнение принимает вид:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298,2 \Delta S^0_{298} \quad (1.125)$$

Значения ΔH^0_{298} выбирают из табличных данных.

6.1.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ K_p С ПОМОЩЬЮ ПРИБЛИЖЕННОГО УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА

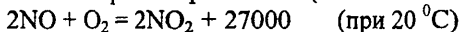
$$\lg K_p = \Delta H/4,576 T + 1,75 \Sigma n \lg T + (\Sigma n' i - \Sigma n'' i), \quad (1.126)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции при стандартных условиях (находят по табличным данным).

$\Sigma n = (\Sigma n' i - \Sigma n'' i)$ – разность между числом молей $\Sigma n'$ прямой реакции (исходных веществ) и числом молей $\Sigma n''$ обратной реакции (продуктов реакции).

i – условные химические константы. Численные значения i для отдельных газов приведены в справочной литературе.

Пример: Подсчитать $\lg K_p$ реакции окисления оксида азота по приближенному уравнению Нернста при $t = 427$ ($T = 427 + 273 = 700$)



по таблицам:

$$i_{NO} = 3,5; \quad i_{O_2} = 2,8; \quad i_{NO_2} = 3,5$$

$$\text{тогда: } n' = 2 + 1 = 3; \quad n'' = 2; \quad \Sigma n = n' - n'' = 1$$

$$(\Sigma n_i)' = 2 \cdot 3,5 + 1 \cdot 2,8 = 9,8; \quad n' i - n'' i = 9,8 - 7 = 2,8$$

$$(\Sigma n_i)'' = 2 \cdot 3,5 = 7$$

$$\lg K = -\Delta H/4,576 T + 1,75 \Sigma n \lg T + (\Sigma n' i - \Sigma n'' i)$$

$$\lg K = -27000/4,576 \cdot 700 + 1,75 \cdot \lg 700 + 2,8 = -0,652$$

Для идеальной газовой смеси K_p не зависит от давления, потому что K_p зависит только от температуры. Для реальных газов K_p зависит от давления. Установлено, что с повышением давления K_p уменьшается (при высоких давлениях K_p может меняться для различных газов по-разному из-за разной сжимаемости).

Существует целый ряд эмпирических уравнений для расчета K_p реакции.

Например, для синтеза аммиака:

$$\lg \sqrt{K_p} = -2074,8/T + 2,4943 \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - I \quad (1.127)$$

Значения β и I зависят от давления и определяются по таблицам в соответствующей литературе.

Чаше всего зависимость константы равновесия от температуры определяется по уравнению Вант-Гоффа (изотерма реакции):

$$d \ln K_p / dT = q_p / RT^2$$

6.2 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Влияние изменения условий на равновесное состояние реакции определяется принципом Ле-Шателье (1884 г.).

«Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, сказывается внешнее воздействие, то в системе развиваются процессы, стремящиеся противодействовать этому внешнему воздействию».

Пример: сжатие газа сопровождается уменьшением объема, подвод тепла к кипящей жидкости ведет к испарению жидкости, сопровождается поглощением тепла.

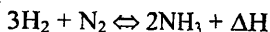
С позиции принципа Ле-Шателье рассмотрим влияние t , p и других факторов на равновесие реакции или на равновесное превращение.

6.2.1 Влияние температуры

Нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением тепла, т.е. повышение температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермической реакции.

Понижение температуры благоприятствует экзотермическому процессу и вызывает рост константы его равновесия.

Таким образом, для суждения о влиянии температуры на процесс нужно знать его тепловой эффект:



Если ΔH положительный ($+\Delta H$), то повышение температуры снижает константу его равновесия и наоборот, если ($-\Delta H$), то повышение температуры повышает $\lg K_p$.

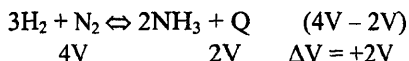
Направление смещения равновесия с изменением температуры определяется знаком теплового эффекта.

Степень смещения равновесия определяется величиной теплового эффекта: чем больше ΔH , тем больше влияние температуры и, наоборот, если ΔH близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

6.2.2 Влияние давления

В соответствии с принципом Ле-Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону.

Таким образом, направление смещения равновесия определяется знаком ΔV



Повышение давления смещает равновесие этой реакции в сторону образования NH_3 , т.е. в сторону процесса, сопровождающегося уменьшением объема.

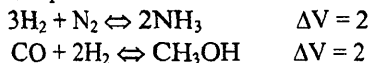
Для определения степени смещения равновесия надо знать абсолютное значение ΔV . Чем меньше абсолютное значение ΔV , тем меньше влияние давления на равновесие.

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ – давление сказывается больше на K_p ;

$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ – давление смещает равновесие в обратную сторону;

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ – давление не влияет.

При низких давлениях влияние давления на K_p почти одинаковые на различные процессы. Но при высоких давлениях – порядка нескольких сот атмосфер – сказывается индивидуальность каждого газа (например, различие в сжимаемости), поэтому при очень высоких давлениях будут не совсем одинаковыми, например, для реакции:



хотя ΔV газов равны.

6.2.3 Влияние концентрации

Введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов.

Добавление продуктов реакции вызывает смещение равновесия влево, т.е. уменьшение степени полноты ее протекания.

Так для реакции:



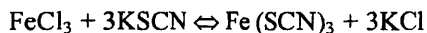
избыток O_2 увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 . Возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая израсходует, причем константа равновесия не изменится, т.к. она зависит для данной

реакции только от температуры (т.к. давление проведения этого процесса низкое).

Таким образом, направление смещения равновесия в процессе определяется тем, какой из реагентов взят в избытке.

Степень смещения равновесия при данном количестве реагента определится величиной стехиометрических коэффициентов.

Рассмотрим реакцию в растворе:



Прибавление к раствору FeCl_3 или KSCN вызывает смещение равновесия вправо (окраска раствора усиливается благодаря увеличению количества окрашенных молекул роданида железа). Наоборот, введение в равновесную смесь $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ или KCl ослабляет окраску, т.к. реакция смещается влево. Изменение концентрации KCl или KSCN вызывает более значительный сдвиг положения равновесия, чем изменение концентрации FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, т.к. коэффициенты в уравнении реакции для KSCN и KCl втрое больше, чем у FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.

6.2.4 Влияние инертных примесей

При введении в равновесную систему при $P = \text{const}$ инертных примесей концентрации реагентов уменьшаются.

Если процесс идет с уменьшением объема, то равновесие сместится влево (например, синтез NH_3): для реакций, протекающих с увеличением объема, разбавление инертным газом будет вызывать увеличение полноты реакции (например, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{CO}$). Если в результате реакции объем не меняется (например, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), то система не будет реагировать на разбавление инертным газом.

Пример.

В какую сторону сместиться равновесие в системе $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ с изменением температуры и давления.

Решение.

Нагревание должно вызвать процесс, протекающий с поглощением теплоты, т.е. парообразование. Восстановление нарушенного равновесия можно осуществить либо понижением температуры до первоначального значения, либо изменением давления. При этом, так как мольный объем жидкости меньше мольного объема пара, необходимо увеличить давление до тех пор, пока оно не станет равным давлению насыщенного пара при повышенной температуре. Т.е. с ростом температуры давление насыщенного пара увеличивается.

Повышение давления должно вызвать процесс, связанный с уменьшением объема, т.у. конденсацию пара.

Для восстановления нарушенного равновесия надо либо понизить давление до первоначального, либо повысить температуру до значения, отвечающего температуре кипения под повышенным давлением, т.е. с ростом давления температура кипения возрастает.

6.2.5 Соотношение реагентов

Для получения максимального выхода продуктов реакции необходима стехиометрическая смесь исходных веществ.

Для достижения максимальной степени превращения необходим избыток исходных веществ. Поэтому, если расход одного из них по технологическим или экономическим соображениям ограничен, то увеличение начальной концентрации других веществ увеличивает число молей образующихся продуктов и тем самым степень полноты реакции.

Увеличение степени превращения можно добиться, если выводить из реакционной зоны продукты реакции, связывая их в малодиссоциированные труднорастворимые или нелетучие вещества.

Наличие продуктов реакции в исходной смеси приводит к уменьшению количества веществ, образующихся в системе в процессе взаимодействия.

6.3 РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ΔG ; если при данных условиях $\Delta G < 0$, то реакция возможна; если $\Delta G > 0$, то реакция неосуществима; при $\Delta G = 0$ система находится в равновесии.

Величина ΔG позволяет установить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия.

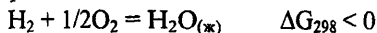
Если при $\Delta G \ll 0$ реакция не идет, то это указывает лишь на необходимость преодоления тормозящих реакцию препятствий и вывода системы из состояния ложного (заторможенного) равновесия.

Наличие энергетического барьера, препятствующего протеканию процесса, создает видимость химической инертности вещества, которая во многих случаях обуславливает существование соединений.

Таким образом, реакция может не протекать по причине близости к состоянию равновесия и вследствие торможения.

Для того, чтобы вызвать реакцию, необходимо в первом случае изменить условия ее протекания; а во втором – ее скорость.

Так, например, для реакции:



Но, при $P = 1$ и $t = 25^\circ\text{C}$ образование воды по этой реакции не происходит. Но достаточно ввести соответствующий катализатор, чтобы процесс прошел с большой скоростью и почти до конца. При этом ΔG , ΔG° , K_a не изменяются, т.к. эти величины зависят только от исходного и конечного состояния системы.

В заторможенной системе реакция может быть возбуждена также нагреванием.

Если одновременно с $\Delta G < 0$ и $\Delta H < 0$, а $\Delta V > 0$, то вещество взрывоопасно, т.к. распад протекает мгновенно, что приводит к интенсивному разогреванию и к огромному увеличению объема выделяющихся газов.

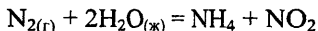
Если $\Delta G > 0$ (в данных условиях реакция термодинамически невозможно), то путем соответствующего подбора концентраций реагентов, не меняя Р и Т, можно создать иные условия, при которых реакция будет протекать в нужном направлении, хотя ΔG первоначально имеет положительное значение.

Ранее говорили об осуществимости реакций по значению ΔG . Теперь посмотрим, можно ли судить об осуществимости процесса по значению ΔG .

Если величина ΔG^0 при данной температуре имеет большое отрицательное значение и в соответствии с уравнением $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ константа равновесия очень велика, то реакция принципиально осуществима не только в стандартах, но и в любых условиях.

2) При $\Delta G > 0$ реакция не будет протекать в заметной степени. При очень большом значении ΔG^0 можно с уверенностью сказать, что нельзя создать условия, благоприятствующие протеканию реакции.

Например, для реакции:

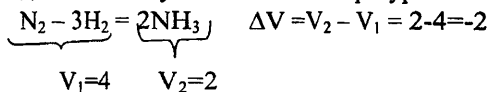


$\Delta G = 85970$. Этому значению отвечает такая огромная величина f_N , что рассматриваемый процесс является практически невозможным.

3) Если численное значение ΔG^0 невелико, то независимо от знака этой величины нельзя сделать каких-либо выводов о направлении реакции. Ясно лишь, что при соответствующих условиях реакция может быть проведена в желательном направлении, т.е. существует взаимосвязь двусторонних изменений в системе.

Так, если для синтеза NH_3 $\Delta G^0 = 5780$

(при $t = 400^\circ\text{C}$ с помощью катализатора удается осуществить процесс), то можно говорить о термодинамической неустойчивости аммиака, при атмосферном давлении и указанной температуре. Но для реакции синтеза NH_3 $\Delta V < 0$



и в соответствии с $(\partial G / \partial P)_T = \Delta V$ при высоких давлениях следует ожидать уменьшения ΔG (а не ΔG^0). Действительно, практическое осуществление синтеза NH_3 связано с применением высоких давлений. (При этом $\Delta G < 0$).

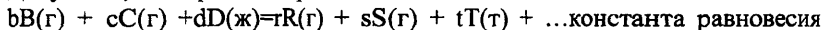
4) При $\Delta G^0 = 0$, исходные вещества должны для достижения равновесного сосотояния в системе претерпевать значительные превращения.

Таким образом, величины, содержащиеся в таблицах стандартных изобарных потенциалов, могут служить отправным пунктом для решения

многих задач, связанных с химическими равновесиями реакций в фактических условиях их протекания.

6.3.2 Расчет равновесного превращения

Допустим, что протекает реакция:



будет:

$$K_a = \frac{a_T^t \cdot f_R^r \cdot f_S^s \dots}{a_D^d \cdot f_B^b \cdot f_C^c \dots}$$

Без большой погрешности можно пользоваться правилом летучести:

$$f_i = f_i^0 \cdot N_i$$

(«летучесть компонента идеального раствора равна летучести чистого компонента, умноженного на его мольную долю»), которое справедливо в большинстве случаев до высоких давлений. Это равенство можно переписать: $f_i = P \cdot \gamma_i \cdot N_i$

γ - коэффициент летучести

так как, $\gamma = \frac{f^0}{P}$, т.е. будем считать газовую фазу идеальным раствором.

Тогда:

$$K_a = \frac{a_T^t \dots \cdot N_R^r \cdot N_S^s \dots}{a_D^d \dots \cdot N_B^b \cdot N_C^c \dots} \cdot \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \dots} \cdot P^{(r+s) - (b+c)} = \frac{a_T^t K_N K_\gamma}{a_D^d} \cdot P^{\Delta n} = \frac{a_T^t K_N K_\gamma}{a_D^d} \cdot$$

$$\left(\frac{P}{n_b + n_c + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{ин}} \right)^{\Delta n}$$

$n_{ин}$ - число молей инертного газа. $N_R^r = \left(\frac{n_R}{\Sigma n} \right)^r$

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_S^s \dots}{N_B^b \cdot N_C^c \dots}; K_n = \frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c \dots} = K_N (\Sigma n_i)^{\Delta n}$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \dots}; \Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots)$$

Найдя любым способом K_p можно по полученному уравнению определить равновесный состав системы.

1) Реакции в газовой фазе.

Если все реагенты газообразны, то получаем:

$$K_a = K_f = \frac{f_R^r \cdot f_S^s}{f_B^b \cdot f_C^c} = K_N \cdot K_\gamma \cdot P^{\Delta n} = K_N K_\gamma \left(\frac{P}{n_b + n_c + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{ин}} \right)^{\Delta n}$$

Величина K_p в общем случае зависит от температуры и давления.

При высоком давлении для определения γ_i обычно пользуются графиком $\gamma - \varphi(T, \tau)$, далее вычисляют K_γ .

При низком давлении и практически любой температуре K_f мало отличается от 1, так как коэффициент активности практически равен единице: $\gamma = \frac{f_i}{P} = 1$ $f_i^0 = P$

Константа равновесия, выраженная в любых величинах, связана со степенью превращения.

Степень превращения

Отношение количества фактически полученного продукта G_ϕ к максимальному количеству продукта G_m называется степенью превращения x .

$$x = \frac{G_\phi}{G_m} 100\% \text{ или в долях идииницы}$$

или
$$x = \frac{G_n - G_k}{G_n},$$

G_n – количество вещества в начале процесса;

G_k – количество вещества в конце процесса.

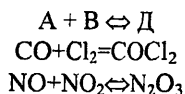
Если G_ϕ – количество вещества, полученного в состоянии равновесия, то x – равновесная степень превращения или теоретическая – x_p и x_T .

Для необратимых процессов $x_p = x_T = 1$.

Для обратимых процессов $x_p < 1$, т.к. равновесия наступает при неполном использовании исходных веществ.

x_p связана с K_p . Формула зависимости K_p от x_p зависит от типа реакции

1) Реакции протекающие с изменением числа молей в сторону уменьшения числа молекул



Например:

P_A, P_B, P_D – парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции в равновесной газовой смеси.

P – общее давление $P = P_A^* + P_B^* + P_D^*$ разделим все на P , тогда получим:

$$\frac{P_D^*}{P} = x_p; \quad \frac{P_A^*}{P} + \frac{P_B^*}{P} = 1 - x_p \text{ если принять } P_A^* = P_B^*, \text{ то } \frac{P_A^*}{P} = \frac{P_B^*}{P} = \frac{1 - x_p}{2}$$

Так как $K_p = \frac{[D^*]}{[A^*][B^*]} = \frac{P_D^*}{P_A^* \cdot P_B^*}$; то подставляя значения P_D^*, P_A^*, P_B^* получим

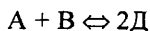
$$K_p = \frac{x_p \cdot P}{\left(\frac{1 - x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p}{(1 - x_p)^2 P};$$

Из этой формулы видно, что x_p зависит от давления.

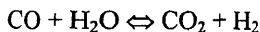
С увеличением давления увеличивается x_p , т.к. K_p постоянно при данной температуре.

Следовательно, для рассматриваемого типа реакции увеличение давления способствует увеличению выхода продукта.

II) Реакции, протекающие без изменения числа молей



Например:



$$x_p = \frac{P_D^*}{P}; \quad K_p = \frac{P_D^2}{P_A \cdot P_B}; \quad P = P_A^* + P_B^* + P_D^*$$

Разделив на P и принять, что $P_A^* = P_B^*$ получим

$$\frac{P_A^*}{P} = \frac{P_B^*}{P} = \frac{1-x_p}{2}, \text{ откуда найдем значения парциальных давлений.}$$

Подставив в уравнение, выражающее константу равновесия, получим:

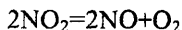
$$K_p = \frac{P_D^*}{P_A^* \cdot P_B^*} = \frac{x_p^2 \cdot P^2}{\left(\frac{1-x_p}{2}\right)^2 P^2} = \frac{4x_p^2}{(1-x_p)^2}$$

Решая уравнения относительно x_p , получим, что x_p не зависит от давления, т.е. для такого типа реакций изменение давления не влияет на выход продукта.

III) Реакции, протекающие с изменением числа молей в сторону увеличения числа молекул



Например:



$$x_p = \frac{P_D^*}{P}; \text{ приняв } P_A^* = P_B^*, \text{ получим } \frac{P_B^*}{P} = \frac{P_A^*}{P} = \frac{1-x_p}{2};$$

Подставляя значения парциальных давлений в уравнение константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{P_D^*}{P_A^* \cdot P_B^*} = \frac{4x_p^3 \cdot P}{(1-x_p)^2}$$

Из равенства видно, что при постоянном K_p увеличение давления снижает равновесный выход продукта. Следовательно, для такого типа реакций для увеличения выхода продукта следует снижать давления.

Пример 1.

Степень диссоциации N_2O_4 на NO_2 при $t=0$ $P = 1$ равна 11%.

Найти K_p этой реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Давление невелико, значит $K_f = 1$ и

$$K_f = K_p = \left(\frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4} \cdot n_{NO_2} + n_{N_2O_4}} \right)^{2-1}; \quad \Delta n = 2-1$$



Исходная смесь (моль) $N_2O_4 = 1$ моль; $NO_2 = 0$

Пусть прореагировало x молей N_2O_4 и образовалось $2x$ молей NO_2 .

Тогда осталось непрореагировавшей $(1-x)$ молей N_2O_4 .

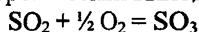
Равновесная смесь содержит всего молей $(1-x)+2x=1+x$.

Тогда, подставляя количества молей компонентов в уравнение K_p ,
 получим: $K_p = \frac{(2x)^2}{(1-x)} \cdot \frac{1}{(1+x)} = \frac{4x^2}{(1-x^2)}$

$$x=0,11 \quad K_p = \frac{4 \cdot 0,11^2}{(1-0,11^2)} = 0,049$$

Пример 2.

При какой температуре теоретический выход SO_3 по реакции:



будет равен 90%, если в исходном газе содержится 6% SO_2 и 12% O_2 , $P=1$.

Решение:

Для расчета используем приближенное уравнение: $\Delta G^0 = -22600 + 21,4 T$.

Равновесное парциальное давления равны:

$$P_{\text{SO}_3} = P_{(\text{SO}_3)_{\text{нач}}} \cdot Y; \quad Y - \text{степень окисления в момент равновесия}$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}} - Y(P_{\text{SO}_2})_{\text{нач}} = (P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}})(1-Y);$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}} - 0,5Y(P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}}).$$

Так как $P=1$, то $K_p=1$, тогда

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} = P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}} \cdot \frac{Y}{[P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}} \cdot (1-Y)][P_{\text{O}_2, \text{нач}} - 0,5Y(P_{(\text{SO}_2)_{\text{нач}}})]^{0,5}} =$$

$$= \frac{0,06 \cdot 0,9}{[0,06(1-0,9)(0,12-0,5 \cdot 0,9 \cdot 0,06)]^{0,5}} = 29,5$$

$$\Delta G^0 = -4,576T \lg 29,5 = -6,725 T$$

В соответствии с приведенным в условии уравнением

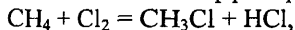
$$\Delta G^0 = -22600 + 21,4T \text{ получим } -6,725T = -22600 + 21,4T, \text{ откуда}$$

$$T = \frac{22600}{28,125} = 803,6^\circ$$

Примеры решения задач

Задача 1

Найти тепловой эффект реакции



если известны тепловые эффекты следующих реакций:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ | $\Delta H_1 = -212,79 \text{ ккал/моль}$ |
| 2) $\text{CH}_3\text{Cl} + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{HCl}$ | $\Delta H_2 = -164,0 \text{ ккал/моль}$ |
| 3) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ | $\Delta H_3 = -68,317 \text{ ккал/моль}$ |
| 4) $1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Cl}_2 = \text{HCl}$ | $\Delta H_4 = -22,06 \text{ ккал/моль}$ |

Решение:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} + \Delta H_{\text{CH}_3\text{Cl}} - \Delta H_{\text{CH}_4}$$

$$1) \Delta H_{\text{CH}_4} = 212,79 + \Delta H_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$2) \Delta H_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 164,0 + \Delta H_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{HCl}}$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} + 164,0 + \Delta H_{\text{CO}_2} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{HCl}} - 212,79 - \Delta H_{\text{CO}_2} - 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} =$$

$$= 2(-22,06) + 164 - 212,79 + 68,317 = -24,593 \text{ ккал/моль} \approx -24,6 \text{ ккал/моль}.$$

Задача 2

Найти ΔS при нагревании 1 моля CaS от $t_1 = -100$ до $t_2 = 0^\circ\text{C}$, если для зависимости теплоемкости от температуры (138-299K) предложено уравнение:

$$C_p = 3,53 + 5,31 \cdot 10^{-3} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2$$

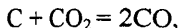
Решение:

$$\Delta S = \int_{173}^{273} (3,53 + 5,31 \cdot 10^{-3} T - 7,0 \cdot 10^{-5} T^2) dT = 3,53 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{273}{173} + 5,31 \cdot 10^{-3} (273 - 173) -$$

$$- \frac{7}{2} \cdot 10^{-5} (273^2 - 173^2) = 0,58 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

Задача 3

Найти температурную зависимость энтальпии $\Delta H = Y(T)$ для реакции



если теплоты сгорания C и CO соответственно равны -94052 и -67636 , а зависимость теплоемкости от температуры передается следующими уравнениями:

$$(C_p)_c = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3} T - \frac{1,169 \cdot 10^{-5}}{T^2};$$

$$(C_p)_{\text{CO}_2} = 6,369 + 10 \cdot 10^{-3} T - 3,405 \cdot 10^{-6} T^2;$$

$$(C_p)_{\text{CO}} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3} T - 0,459 \cdot 10^{-6} T^2$$

Вычислить ΔH_{1000} и сравнить результаты расчета с наиболее точным значением $\Delta H_{1000} = 40781 \text{ кал/моль}$

Решение:

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается законом Кирхгофа

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta a T + \frac{\Delta b T^2}{2} + \frac{\Delta c T^3}{3} - \frac{\Delta c^1}{T}$$

Найдем для рассматриваемой реакции коэффициенты

$$\Delta a = 2a_{\text{CO}} - (a_{\text{C}} + a_{\text{CO}_2}) = 2 \cdot 6,25 - (2,673 + 6,369) = 3,458$$

$$\Delta b = [2 \cdot 2,091 - (10,1 + 2,617)] \cdot 10^{-3} = -8,535 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = [2 \cdot (-0,459) - (-3,405)] \cdot 10^{-6} = 2,487 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c = 0 - (1,169 \cdot 10^5) = 1,169 \cdot 10^5$$

Поэтому в соответствии с уравнением

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \text{ имеем}$$

$$\Delta C_p = 3,458 - 8,535 \cdot 10^{-3} T + 2,487 \cdot 10^{-6} T^2 + \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2}$$

Теперь, пользуясь законом Гесса, находим необходимое для расчета одно значение теплового эффекта, например, при стандартной температуре 298,2 К.

Тепловой эффект сгорания органических веществ равен теплоте сгорания исходных веществ минус теплота сгорания продуктов реакции

$$\Delta H_{\text{сгор}} = \Delta H_{\text{C}} - 2\Delta H_{\text{CO}}$$

теплота сгорания CO_2 берется равным нулю, т.к. CO_2 — это уже предел горения углерода.

$$\Delta H_{298,2} = 94052 - 2 \cdot (-67636) = 41220 \text{ кал/моль.}$$

Затем по уравнению Кирхгофа вычисляем постоянную интегрирования ΔH_0

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \Delta a T + \frac{\Delta b T^2}{2} + \frac{\Delta c T^3}{3} - \frac{\Delta c'}{T}$$

$$\begin{aligned} \text{При } T=298,2\text{K } \Delta H_0 &= 41220 - 3,458 \cdot 298,2 + \frac{8,535}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 298,2^2 - \\ &- \frac{2,487}{3} \cdot 10^{-6} \cdot 298,2^3 + \frac{1,169 \cdot 10^5}{298,2} = 40938 \end{aligned}$$

тогда температурная зависимость данной реакции $\Delta H = Y(T)$ имеет следующий вид:

$$\Delta H_T = 40938 + 3,458 \cdot T - 4,2675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,829 \cdot 10^{-6} T^3 - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T}$$

Подставляя в полученное уравнение, $T=1000\text{K}$, получаем $\Delta H_{1000}=40841$ кал/моль.

Задача 4

Теплоемкость твердого едкого натра в интервале 298-595K можно принять равной 19,2 кал/моль·град. Теплоемкость жидкого NaOH в интервале 595-900K можно принять равной 20,4 кал/град·моль.

Найти расход теплоты на изобарное нагревание 1 кг NaOH от 298 до 700 K, если $\Delta H_{\text{пл.}}=2000$ кал/моль и $T_{\text{пл}}=595$ K.

Решение:

Расход тепла находим по формуле:

$$\Delta H = n C_p (T_2 - T_1), \text{ где } n - \text{число молей.}$$

$$\text{Переведем 1 кг NaOH в моли: } \frac{1000}{40} = 25 \text{ моль}$$

1. Расход тепла на изобарное нагревание от 298 до 595K.

$$\Delta H_1 = 25 \cdot 19,2 (595 - 298) = 142,56 \text{ ккал}$$

2. Расход тепла на переход от твердого NaOH до жидкого состояния

$$\Delta H_2 = 2000 \cdot 25 = 50 \text{ ккал.}$$

2. расход тепла на нагрев от 595 до 700 К.

$$\Delta H_3 = 20,4 \cdot 25(700-595) = 50 \text{ ккал.}$$

Суммарный расход $142,56+50+53,55=246 \text{ ккал.}$

Задача 5

Вычислить изменение энтропии ΔS при переходе 1 кг воды, взятой при $t=25^\circ\text{C}$, в состоянии нагретого пара с $t=200^\circ\text{C}$ при постоянном давлении $P=1 \text{ атм}$ $C_{pH_2O} = 1 \text{ ккал/кг}$ (и не зависит от t). Средняя молекулярная теплоемкость $\overline{C_p}$ водяных паров при перегреве их от 100 до 200°C $\overline{C_p} = 8,07 \text{ ккал/к-моль}$, теплота испарения H_2O ($\Delta H_{исп}$) = 540 ккал/кг.

Решение:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ΔS_1 = изменение энтропии воды при нагревании от 25 до $t_{\text{кипения}} = 100^\circ\text{C}$

ΔS_2 = изменение энтропии при переходе $H_2O_{\text{ж}}$ $H_2O_{\text{г}}$

ΔS_3 = изменение энтропии при перегреве водяных паров от 100 до 200°C

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{373} \frac{C_p dT}{T} = \overline{C_p} = 12,303 \lg \frac{373}{298} = 0,224 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{(\Delta H_{исп})}{373} = \frac{540}{373} = 1,448 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{373}^{473} \frac{C_p dT}{T} = \overline{C_p} = 8,07 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{473}{373} = 1,91 \frac{\text{ккал}}{\text{к-моль}}$$

$$\text{или } \frac{1,91}{18} = 0,106 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

$$\Delta S_4 = 0,224 + 1,448 + 0,106 = 1,778 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$$

Задача 6

Найти ΔS в изолированной системе при изотермическом расширении 1 моля идеального газа от $V_1=50\text{л}$ до $V_2=100\text{л}$ для случаев:

- 1) обратимого расширения;
- 2) расширения в пустоту;
- 3) расширения, при котором производится 50% от максимально возможной работы.

Решение:

- 1) Для изолированной системы (без теплообмена с окружающей средой)

$$\Delta S = 0, \text{ т.к. } \Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$2) \Delta S = R \cdot n \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{V_1}{V_2} = 1,987 \cdot 1 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{100}{50} = 1,3773 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

$$3) \Delta S = \frac{1}{2} R \cdot n \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2} \cdot 1,987 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{100}{50} = 0,6886 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

Задача 7

Определить изменение ΔU , ΔH , ΔS , ΔG 1 моля Hg при переходе ее из жидкого в газообразное состояние при $T_{\text{кип.}} = 630^\circ\text{K}$ под давлением $P=1$ ата. Удельная теплота испарения Hg 68,7 кал/г.

Решение:

- 1) определяем необходимое тепло для испарения 1 г-моля Hg при температуре кипения $Q=68,7 \cdot 200,6=13780$ кал/моль, где 200,6 – м.вес Hg
- 2) следовательно, теплосодержание ртути ΔH изменяется на эту же величину $\Delta H = Q = 13780$ кал/моль
- 3) изменение энтропии. Так как температура при испарении ртути постоянна, то изменение энтропии составит

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{13780}{630} \approx 22 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$$

- 4) Для подсчета изменения ΔU и ΔF необходимо знать величину $p\Delta V$.

$A = P (V_2 - V_1)$, где V_2 – объем газообразной ртути, V_1 – объем жидкой ртути. Так как V_1 ничтожно мал по сравнению с V_2 , то объемом 1г-моля ртути в жидком состоянии пренебрегаем. Принимая, что пары ртути подчиняются идеальному газовому состоянию, PV определим по уравнению Менделеева-Клапейрона

$$PV = nRT; R = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}; n = 1 \text{ моль}; T = 630\text{K}$$

$$\text{Тогда } PV = 1 \cdot 1,987 \cdot 630 = 1250 \frac{\text{кал}}{\text{г} - \text{моль}}$$

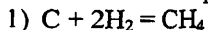
$$A_{\text{max}} = PV = 1250 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\Delta U = Q - PV = 13780 - 1250 = 12530 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

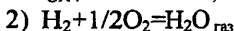
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 13780 - 630 \cdot 22 = -80 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Задача 8

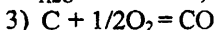
Изменение свободной энергии метана, водяных паров и оксида углерода в зависимости от температуры можно представить в виде следующих уравнений:



$$\Delta F_{\text{CH}_4} = -14343 + 11,1T \ln T - 0,0081T^2 + 0,6 \cdot 10^{-6}T^3 - 51,591T$$

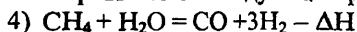


$$\Delta F_{\text{H}_2\text{O}} = -57410 + 0,94T \ln T + 0,001165T^2 - 0,37 \cdot 10^{-6}T^3 + 3,92T$$



$$\Delta F_{\text{CO}} = -26600 - 2,15T \ln T + 0,00215T^2 - 0,2 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,2T$$

найти температурную зависимость изменения свободной энергии и константа равновесия следующей реакции:



Подсчитать также константу равновесия этой реакции при $t=1000^\circ\text{K}$.

Решение:

- 1) По закону Гесса изменение свободной энергии 4-ой реакции равно

$$\Delta F_4 = \Delta F_{\text{CO}} - (\Delta F_{\text{CH}_4} + \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}) = -26600 - 2,15T \ln T + 0,00215T^2 - 0,2 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,2T +$$

$$+14343-11,1T\ln T+0,0081T^2-0,6\cdot 10^{-6}T^3+1,591T+57410+0,94T\ln T-0,00165T^2+0,37\cdot 10^{-6}T^3-3,92T=45153-14,19T\ln T+0,0086T^2-0,43\cdot 10^{-6}T^3+39,471$$

2) Определим $\lg K_p$ из уравнения изотермы

$$\Delta F = -4,576 T \lg K_p$$

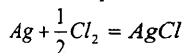
$$\lg K_p = -\frac{\Delta F}{4,576 \cdot T} = \lg \frac{P_{Co} P_{H_2}^3}{P_{H_2O} \cdot P_{CH_4}} = -\frac{45153}{4,576 T} + \frac{14,19 \cdot T \cdot 2,303 \cdot \lg T}{4,576 \cdot T} - \frac{0,086 \cdot T^2}{4,576 \cdot T} + \frac{0,43 \cdot 10^{-6} T^3}{4,576 \cdot T} - \frac{39,471 T}{4,576 T} = -\frac{9867}{T} + 7,14 \lg T - 0,0018 T + 0,094 \cdot 10^{-6} T^2 - 8,63$$

3) Определим K_p этой реакции при $1000^\circ K$.

$$\lg K_p = -9,867 + 7,14 \cdot 3 - 1,8 + 0,094 \cdot 8,63 = 1,217; K_p = 16,48$$

Задача 9

Если бы реакция



протекала при $P=1$ и $t=25$, то выделилось бы 30250 кал. теплоты. Если же она проводится в гальваническом элементе, то при $P, T = \text{const}$ химическая энергия переходит в электрическую и совершается работа 26210 кал/моль.

Показать, что в обоих случаях изменение внутренней энергии будет одинаковым, а теплота различной. При расчете допустить, что хлор является идеальным газом, объемом Ag и $AgCl$ пренебречь.

Решение:

При $P = \text{const}$ из уравнения $\delta Q = dH - VdP$ имеем

$$Q = \Delta H = 30250 \text{ кал/моль}$$

Так как $\Delta U = \Delta H - P\Delta V$, то

$$\Delta U = \Delta H - (-0,5 V_{Cl_2}) = \Delta H + 0,5 RT \text{ или}$$

$$\Delta U = -30250 + 0,5 \cdot 1,987 \cdot 298,2 = -29954 \text{ кал/моль.}$$

Во втором случае в соответствии с изобарностью процесса, уравнение

$$\delta Q = dH - VdP + \delta A' \text{ принимает вид}$$

$$\delta Q = dH - \delta A' = -30250 + 26210 = -4040 \text{ кал/моль}$$

тогда из уравнения $\delta Q = du + PdV + \delta A'$

$$du = \delta Q - PdV - \delta A' = -4040 - (-296) \cdot 26210 = -29954 \text{ кал/моль}$$

Задача 10

Воздух, находящийся под давлением 30 ата и $305^\circ K$, расширяется до нормального давления 1 ата. Вычислить ΔS , ΔH , ΔG , Q , A , ΔU , если энтропия и энтальпия для начального состояния воздуха равны соответственно $S_1 = 0,678$ ккал/кгград, $H_1 = 122$ ккал/кг, а для конечного состояния $S_2 = 0,910$ ккал/кгград, $H_2 = 123,6$ ккал/кг.

1) процесс расширения протекает изотермически ($T = \text{const}$; $\Delta U = 0$).

Решение:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0,910 - 0,678 = 0,232 \text{ ккал/кгград} = 0,232 \cdot 28,96 = 6,72 \text{ ккал/кмольград,}$$

где 28,96 молекулярная масса воздуха.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 123,6 - 122,0 = 1,6 \text{ ккал/кг (для идеальных газов } \Delta H \text{ при изотермическом расширении равен 0, так как воздух не идеальный газ, то } \Delta H = 1,6 \text{ ккал/кг).}$$

$$Q = \Delta H - T \cdot \Delta S = 1,6 \cdot 305 \cdot 0,232 = -69,2 \text{ ккал/кг.}$$

При изотермическом расширении все тепло, сообщенное системе идет на увеличение работы расширения A , т.к. $\Delta U = 0$.

$$\text{Следовательно } Q = A = T \cdot \Delta S = 305 \cdot 0,232 = 70,8 \text{ ккал/кг.}$$

2) адиабатическое расширение с отдачей внешней работы ($S = \text{const}$).

$$S_1 = 0,678, \quad P_1 = 30 \text{ ата}, \quad T_1 = 305^\circ\text{K}, \quad H_1 = 122,0,$$

$$S_2 = 0,678, \quad P_2 = 1 \text{ ата}, \quad T_2 = 118^\circ\text{K}, \quad H_2 = 77,8$$

Решение:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0$$

$$\Delta H = 77,8 - 122,0 = -44,2 \text{ ккал/кг}$$

$$Q = \Delta H - T \cdot \Delta S = -44,2$$

$$\Delta U = P \Delta V = \Delta U = -44,2 \text{ ккал/кг}$$

$$A = 44,2 \text{ ккал/кг}$$

3) адиабатическое расширение без отдачи внешней работы (дросселирование $H = \text{const}$).

$$H_1 = 122; \quad P_1 = 30 \text{ ата}, \quad T_1 = 305^\circ\text{K}, \quad S_1 = 0,678$$

$$H_1 = 122; \quad P_2 = 1 \text{ ата}, \quad T_2 = 298^\circ\text{K}, \quad S_2 = 0,905$$

Решение:

$Q = -H = 0$ $A = 0$ (полезную работу – работу расширения газа против внутримолекулярных сил мы здесь не учитываем $\delta A' = 0$)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0,905 - 0,678 = 0,227$$

$$\Delta T (\text{дросс.эф.}) = 305 - 298 = 7^\circ$$

$$Q = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 - 298 \cdot 0,227 = -67,6 \text{ ккал/кг}$$

$$\Delta U = -P \Delta V = -Q = A = 67,6 \text{ ккал/кг}$$

4) Изобарное охлаждение ($P = \text{const}$) до 173°K .

$$P_1 = 30 \text{ ата}, \quad T_1 = 305^\circ\text{K}, \quad S_1 = 0,678, \quad H_1 = 122$$

$$P_2 = 30 \text{ ата}, \quad T_2 = 173^\circ\text{K}, \quad S_2 = 0,525, \quad H_2 = 86,2$$

Решение:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0,525 - 0,678 = -0,153 \text{ ккал/кгград}$$

$$Q = -H = H_2 - H_1 = 86,2 - 122 = -35,8 \text{ ккал/кг}$$

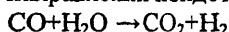
$$Q = -A = -P \cdot N = P(V_2 - V_1) = R \cdot T = R \cdot (T_2 - T_1) = 1,981(173 - 305) = -262,3$$

$$\text{ккал/кг} = 262,3 / 28,96 = 9,0 \text{ ккал/кмоль}$$

$$\Delta U = Q - A = -35,8 - (+9,0) = -44,8$$

Задача 11

В каком направлении пойдет реакция



При 1000K , если начальный состав газов (в мол.%) равен: $\text{CO} - 10,0$; $\text{H}_2\text{O} - 25,0$; $\text{CO}_2 - 3,0$; $\text{H}_2 - 10,0$; $\text{N}_2 - 52,0$

При этой температуре $K_p = 1,39$, давление в системе $P = 1 \text{ атм}$.

Решение:

Для решения этой задачи используем формулу:

$$G_T = \frac{RT(\ln P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2})}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - \ln K} = 1,987 \cdot 2,303 \cdot 1000 \left(\lg 0,03 \cdot 0,1 \cdot 1 - \lg 1,39 \right) = -4868 \text{ ккал/моль}$$

Раз изобарно-изотермический потенциал ΔG_T при 1000K имеет большую отрицательную величину -4868 ккал/моль , то данная равновесная реакция пойдет в прямом направлении.

Задача 12

Если нагреть смесь, состоящую из 1 объема N_2 и 3-х объемов водорода, до 387°C (660°K), то под давлением 10 атм равновесная смесь будет содержать 3,85% (мол) NH_3 . Определить K_p и K_c реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

Решение:

Так как N_2 и H_2 взяты в соотношении 1:3, в каком они вступают в реакцию, то это соотношение сохранится и на момент равновесия. Поэтому, зная, что равновесное содержание NH_3 составляет 3,85%, мы легко определим % содержания H_2 и N_2 .

$NH_3 = 3,85\%$, тогда на оставшуюся смесь ($3H_2 + N_2$) приходится $(100 - 3,85)\%$.

Всего объемов 4 (объем N_2 и 3 объема H_2), тогда на 1 объем приходится $(100 - 3,85)/4 = 24,04\%$ N_2 , а на водород приходится $(100 - 3,85) \cdot 3/4 = 72,11\%$ (мол) H_2 .

Найдем парциальные давления.

$$P_{NH_3} = 10 \cdot 0,0385 = 0,385 \text{ атм}$$

$$P_{H_2} = 10 \cdot 0,7211 = 7,211 \text{ атм}$$

$$P_{N_2} = 10 \cdot 0,2404 = 2,404 \text{ атм}$$

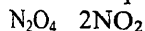
$$\text{Тогда } K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2} P_{N_2}} = \frac{0,385^2}{7,211^3 \cdot 2,404} = 1,644 \cdot 10^{-4}$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{1,644 \cdot 10^{-4}}{(0,0821 \cdot 660) \cdot 10^{-2}} = 0,4828$$

$$R = 0,0821 \text{ латм/градмоль}$$

Задача 13

Константа равновесия K_p реакции



При 63°C (336 K) $K_p = 1,27$.

Определить состав равновесной смеси в молярных процентах:

1). Под общим давлением 1 атм.

2). Под общим давлением 10 атм.

Решение:

1) Константа равновесия реакции $K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$. При общем давлении в

состоянии равновесия 1 атм $P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = 1$. Тогда $P_{N_2O_4} = 1 - P_{NO_2}$

$K_p = 1,27$, отсюда можно определить P_{NO_2} : $1,27(1 - P_{NO_2}) - P^2_{NO_2}$;

$$1,27 - 1,27P_{NO_2} = P^2_{NO_2}; \quad P^2_{NO_2} + 1,27P_{NO_2} - 1,27 = 0$$

$$P_{NO_2} = 0,658 \text{ атм}; \quad P_{N_2O_4} = 1 - 0,658 = 0,342 \text{ атм}.$$

Так как общее давление равно 1 атм., то полученные парциальные давления численно равны соответствующим молярным долям и состав равновесной смеси будет, если мы каждую молярную долю умножим на 100, т.е.

$$NO_2 = 100 \cdot 0,658 = 65,8\% \text{ моль\%}$$

$$N_2O_4 = 100 \cdot 0,342 = 34,2\% \text{ моль\%}$$

$$2) \text{ при общем давлении } P=10 \text{ атм } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{10 - P_{NO_2}} = 1,27$$

$P_{NO_2} = 2,98 \text{ атм}; P_{N_2O_4} = 10 - 2,98 = 7,02 \text{ атм}$, что соответствует составу

$$NO_2 = \frac{100 \cdot 2,98}{10} = 29,8\% (\text{мол})$$

$$N_2O_4 = \frac{100 \cdot 7,02}{10} = 70,2\% (\text{мол})$$

Задача 14

Газовую смесь состава (объем %): CO – 20; N₂ – 80 пропускают при $t=1000^\circ\text{C}$ и $P=0,1 \text{ Мпа}$ над FeO. Определить массу образовавшегося железа на 1000 м^3 газа и состав равновесного газа, если $K_c=0,403$



Решение

Константа равновесия реакции $K_c = \frac{C_{CO_2}^*}{C_{CO}^*} = 0,403$. Согласно реакции из 1

моля CO образуется 1 моль CO₂. Газовая смесь содержит 20% (объемных) CO или 0,2 молей. Если через X_p обозначить степень превращения CO в CO₂, тогда согласно реакции прореагирует 0,2 X_p молей CO и образуется 0,2 X_p молей CO₂. Останется после реакции CO:

$0,2 - 0,2 X_p = 0,2(1 - X_p)$ молей.

Теперь можно определить из значения константы равновесия X_p :

$$K_c = 0,403 = \frac{C_{CO_2}^*}{C_{CO}^*} = \frac{0,2 X_p}{0,2(1 - X_p)},$$

Откуда $0,403(1 - X_p) = X_p$; $X_p = 0,2872$

В 1000 м^3 газа содержится $1000 \cdot 0,2 = 200 \text{ м}^3$ CO. Из этого количества прореагировало $200 \cdot X_p = 200 \cdot 0,2872 = 57,44 \text{ м}^3$ CO

Согласно реакции на получение 56 кг Fe расходуется $22,4 \text{ м}^3$ CO. Тогда при расходе $57,44 \text{ м}^3$ CO образуется

$$\frac{57,44 \cdot 56}{22,4} = 143,6 \text{ кг Fe}$$

Состав равновесного газа:

$$CO^* = 0,2(1 - X_p) \cdot 100 = 0,2(1 - 0,2872) \cdot 100 = 14,256\%;$$

$$CO_2^* = 0,2 \cdot X_p \cdot 100 = 0,2 \cdot 0,2872 \cdot 100 = 5,744\%;$$

$$N_2^* = 100 - (14,256 + 5,744) = 80\%.$$

Глава II. Растворы

В целом ряде химических реакций и химико-технологических процессов приходится иметь дело с растворами (один или несколько чистых компонентов, растворенных в растворителе – воде, кислоте, щелочи и т.д.).

Вопросы теории растворов занимают очень важное место в термодинамике. Образование растворов существенно изменяет условия протекания химических реакций. Как в природе, так и в технике постоянно приходится иметь дело с растворами, а не с чистыми веществами.

«Химически чистые» вещества представляют собой лишь предельное состояние, которое никогда в действительности не достигается. Получаемые в современной технике методами вакуумной и зонной плавок чистейшие металлы все же содержат ничтожные количества примесей ($10^{-6}\%$), главным образом металлоидов, и по существу являются растворами.

Раствором называется однородная смесь, состоящая из двух или большего числа веществ, состав которой в известных пределах может непрерывно изменяться.

Однородными являются и химические соединения, однако их состав не может изменяться непрерывно, так как они подчиняются законам постоянства состава и кратных отношений.

Растворы весьма разнообразны по своей природе и по характеру взаимодействия между частицами их компонентов. Так, например, раствор серной кислоты в воде, образующийся с большим выделением тепла, характеризуется отчетливо выраженным химическим взаимодействием, а в растворе сжиженных благородных газов – аргона и неона – действуют физические силы. Во многих реальных растворах природа межчастичного взаимодействия настолько сложна, что невозможно отделить ее химическую и физическую стороны.

При разработке теории растворов Д.И. Менделеев и его ученики уделяли большое внимание изучению химической природы растворов, а Ванг-Гофф и его школа – физической.

Вещество, переходя в раствор, становясь компонентом раствора, теряет свою индивидуальность.

Свойства раствора могут быть охарактеризованы термодинамическими величинами (V , H , U , F , G и т.д.). Вследствие взаимодействия между молекулами компонентов раствора термодинамические характеристики имеет смысл относить к раствору как к целому, а не к составляющим его веществам. Так, раствор характеризуется вполне определенным, поддающемуся простому изменению объемом, однако нельзя определить, какие объемы занимают в нем отдельные компоненты.

В каком-либо растворе, например, растворе серной кислоты в воде, наряду с энергией молекул серной кислоты и воды имеет место энергия взаимодействия между этими веществами, которая характеризует раствор и не может быть отнесена к какому – либо из компонентов. Однако все же важно охарактеризовать, какую долю вносит данный компонент в то или иное

свойство раствора. Такая характеристика называется парциальной молярной величиной.

Состав раствора выражают преимущественно отношением числа молей каждого компонента к общему числу молей, если раствор содержит n_1 молей вещества X_1 , n_2 молей вещества X_2 и n_3 молей вещества X_3 , то молярная доля первого вещества равна

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3},$$

а молярная доля второго вещества

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3},$$

молярная доля третьего вещества

$$N_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad (\text{II-1})$$

очевидно, что $N_1 + N_2 + N_3 = 1$. Для бинарного раствора $N_1 + N_2 = 1$.

Для системы из K компонентов $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_K = 1$ (II-2)

$$dN_K = -dN_1 - dN_2 - dN_3 - \dots - dN_{K-1}$$

Для сплавов молярные доли становятся атомными долями (это частный случай). Например: $\text{Cu} + \text{Sn}$; $\text{Al} + \text{Si}$ и т.д.

Другие формы выражения концентрации растворов: % (вес.), молярность (число молей растворенного вещества в 1 л раствора), нормальность (число грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора), титр (число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора), молярность (число молей растворенного вещества в 1000 г раствора).

При образовании раствора в общем случае происходит изменение свойств и растворителя и растворенного вещества. Это обусловлено тем, что в растворе действуют силы, вызывающие межмолекулярное взаимодействие (электростатические, вандерваальсовы силы), ионно-дипольное взаимодействие, проявляющееся на сравнительно значительных расстояниях и специфическое взаимодействие (донорно-акцепторное, водородная связь), сказывающееся на сравнительно небольших расстояниях. Первое является общим для всех веществ, оно связано с совокупностью физических процессов. Второе связано с перестройкой электронных оболочек молекул, атомов и ионов. Оно обусловлено химическими изменениями.

Большинство свойств раствора, поддающаяся количественному выражению, может быть разделено на две группы: экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные свойства пропорциональны количеству вещества. К ним относятся, например, объем, масса, внутренняя энергия, энтропия. Экстенсивные свойства системы аддитивно складываются из экстенсивных свойств составляющих ее частей.

Такие свойства, как температура и давление, не зависящие от количества вещества, называются интенсивными. Для растворов интенсивные свойства

определяются составом, например, давление пара какого-либо компонента над раствором зависит от его концентрации. Величины интенсивных свойств в различных частях системы стремятся к выравниванию. Льюис назвал парциальной молярной величиной компонента частную производную от какой-либо экстенсивной величины (V , U , S , G , H , F) по числу молей n_i этого компонента раствора при постоянных давлении, температуре и числах молей остальных компонентов:

$$\begin{aligned} \bar{U}_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; & \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; \\ \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; & \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} ; & \bar{F}_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} . \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

Соблюдение условий, требуемых этим определением, может быть достигнуто, если, например, к весьма большому объему раствора данной концентрации при постоянных P и T добавить 1 моль какого-либо компонента. В этом случае концентрация раствора практически не изменяется, и соответствующее изменение свойства раствора будет парциальной молярной величиной добавленного компонента.

Если раствор образуется из компонентов без изменения объема, то очевидно, что парциальный молярный объем компонента равен его молярному объему, т.е. $\bar{V}_i = V_i^0$, где индекс «нуль» означает, что вещество находится в чистом состоянии. В отличие от молярного объема парциальный молярный объем может быть отрицательной величиной. Последнее имеет место, если вследствие молекулярного взаимодействия при добавлении компонента к раствору происходит уменьшение объема.

Экстенсивные свойства раствора (объем, энергия, энтальпия, изобарно-изохорно-изотермический потенциалы) подчиняются закону аддитивности

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (\text{II-4}).$$

Для составной системы каждое из этих свойств можно определить суммированием его значений по всем частям системы. Однако применительно к растворам пользоваться этим законом можно лишь после введения специальных термодинамических понятий, так как состояние веществ, взятых в чистом виде, не совпадает с их состоянием в растворе.

Так, при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды объем образующегося раствора равен не 2 л, а 1,93 л (при 25°C). в данном случае уменьшение объема обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксильными группами спирта и воды.

Поэтому для бинарного раствора имеет место неравенство:

$$V \neq n_A V_A^0 + n_B V_B^0 \quad (\text{II-5}), \text{ где}$$

n_A и n_B — числа молей компонентов A и B в растворе;

V_A^0 и V_B^0 — молярные объемы этих компонентов, взятых в чистом виде.

Вместо величин V_A^0 и V_B^0 используют фактические объемы, занимаемые одним молем вещества А и В в растворе ($\bar{V}_A$ и $\bar{V}_B$). Эти объемы называются парциальными молярными объемами компонентов.

В этом случае становится справедливым равенство:

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B \quad (\text{II-6}).$$

Введя для i-го (произвольного) компонента понятия парциальных молярных величин: энтальпии $\bar{H}_i$, энтропии $\bar{S}_i$, изохорно-изотермического потенциала $\bar{F}_i$ и изобарно-изотермического потенциала $\bar{G}_i$ можно составить аналогичные уравнения, определяющие величину соответствующего экстенсивного свойства для раствора в целом.

Для бинарного раствора эти уравнения имеют вид:

$$H = n_A \bar{H}_A + n_B \bar{H}_B \quad (\text{II-7})$$

$$S = n_A \bar{S}_A + n_B \bar{S}_B \quad (\text{II-8})$$

$$F = n_A \bar{F}_A + n_B \bar{F}_B \quad (\text{II-9})$$

$$G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \quad (\text{II-10}).$$

Из этих уравнений следует, что любое экстенсивное свойство раствора может быть определено, если известны количество и парциальная молярная величина данного свойства для отдельных компонентов.

Для компонента раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, но только вместо молярных свойств в них фигурируют соответствующие парциальные молярные свойства.

Например:

Для чистых веществ

$$1) \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -S \quad (\text{II-11})$$

$$2) \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} = V \quad (\text{II-13})$$

$$3) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{V}{RT} \quad (\text{II-15})$$

$$4) \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{H^0 - H}{RT^2} \quad (\text{II-17})$$

Для компонента раствора

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{P,N} = -\bar{S}_i \quad (\text{II-12})$$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \bar{V}_i \quad (\text{II-14})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (\text{II-16})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P,N} = \frac{\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2} \quad (\text{II-18})$$

где N – указывает на неизменность состава.

Считая в выражении (II.10) $G = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2$ переменными G_i и n_i , получим (для компонентов растворов)

$$dG = n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dn_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \quad (\text{II-19}).$$

В свою очередь для чистых компонентов $G = \varphi(n)$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2} dn_2 + \dots \quad (\text{II-20})$$

$$\text{и} \quad dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \quad (\text{II-21}).$$

$$\text{Отсюда} \quad \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (\text{II-22})$$

$$\text{Так как} \quad \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (\text{II-23})$$

то можно сформулировать: если к рассматриваемому раствору прибавить вещества X (все остальные независимые переменные, определяющие систему, остаются без изменения), то отношение малого приращения изобарно-изотермического потенциала (∂G), энтропии ($\partial \bar{H}$), объема (∂V) и т.д. к соответствующему приращению (∂n_i) дает парциальный молярный изобарно-изотермический потенциал ($\bar{G}_i$), энтропию ($\bar{H}_i$) или объем ($\bar{V}_i$).

Решая совместно уравнения (II.19) и (II.21) получаем

$$\begin{cases} dG = n_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dn_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots \\ - \\ dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 \end{cases}$$

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0 \quad (\text{II-24})$$

$$\text{Уравнения (II.24)} \quad n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0$$

$$\text{и (II.21)} \quad dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots = 0$$

носят название уравнений Гиббса (1876) – Дюгема (1886).

В случае 1 моля раствора: $n_i = N_i$

$$N_1 d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0$$

Для 2-х компонентов, принимая N_2 независимой переменной (тогда N_1 -зависимая переменная), последнее уравнение имеет вид:

$$N_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} dN_2 + N_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} dN_2 = 0.$$

Разделим обе части уравнения на dN_2 и преобразуем его:

$$\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \cdot \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} = - \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{II-25})$$

Из этого уравнения следует, что производные $\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2}$ и $\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2}$ всегда имеют

обратные знаки. При $N_1 = N_2 = 0.5$ $\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} = - \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2}$, т.е. наклоны кривых

$\bar{G}_1 = \varphi(N_1)$ и $\bar{G}_2 = \varphi(N_2)$ отличаются по знаку. Это относится ко всем парциальным мольным величинам.

Если на одной кривой имеется максимум, то на другой кривой при том же составе – минимум. (рис.2.1)

Например:

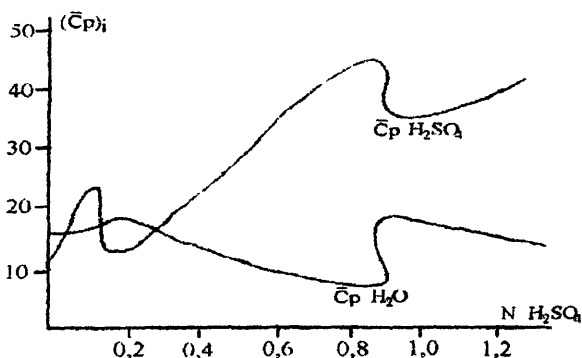


Рис. 2.1 Влияние концентрации серной кислоты на $(\bar{C}_p)_i$.

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

$$(\bar{C}_p)_i = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

$$(\bar{G})_i = \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_{P, N}$$

На изменение свойств веществ при растворении указывает наличие тепловых эффектов при растворении.

Если растворить 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора или, что то же самое к раствору данной концентрации прибавить бесконечно малое количество растворенного вещества и сделать пересчет на 1 моль его, то полученную величину теплового эффекта называют дифференциальной теплотой растворения.

Если же растворяют 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, чтобы получить раствор определенного состава, то наблюдаемый тепловой эффект называют интегральной теплотой растворения. При этом считают, что система до и после процесса имеет одну и ту же температуру.

Значения интегральной теплоты растворения многих веществ приведены в справочной литературе.

Значения интегральной и дифференциальной теплот растворения могут существенно отличаться. Особенно велики расхождения между ними в

концентрированных растворах, где они могут не совпадать не только по величинам, но и по знаку.

При бесконечном разбавлении эти величины становятся равными.

2.1. Идеальные растворы

Растворы, образуемые веществами, сходными по химическому составу и физическими свойствами, называются идеальными.

Смеси, в процессе образования которых тепловые и объемные эффекты отсутствуют, т.е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, называются идеальными растворами. Строго говоря, ни один реальный раствор не обладает свойствами идеального раствора, но многие растворы ведут себя как идеальные.

Учитывая простоту закономерностей, которым подчинены идеальные растворы, а также сложность и подчас невозможность вычисления свойств реальных растворов, часто приходится допускать заведомую неточность и считать раствор идеальным. Взаимодействие между разноименными и одноименными молекулами компонентов идеального раствора одинаково. Поэтому при замене части какого-либо компонента другим способность каждого из них к переходу в газообразную фазу не изменится (т.е. их летучесть не изменится).

Рассмотрим взаимосвязь между летучестью компонента (способность вещества переходить в газовую фазу) и его концентрацией. Переход компонента раствора в газовую фазу тем значительнее, чем больше относительные содержания молекул данного вещества в жидкости, поэтому летучесть компонента над раствором должна быть пропорциональна его мольной доле в растворе, т.е.:

$$f_i^r = \text{const} \cdot N_i^{\mathcal{K}} \quad (\text{II-26})$$

Коэффициент пропорциональности определяется из начального условия: если $N_i^{\mathcal{K}} = 1$, то $\text{const} = f_i^0$, т.е. постоянная равна летучести чистого компонента. Этот метод нахождения const предполагает, что раствор идеален при любых концентрациях, тогда

$$f_i = f_i^0 \cdot N_i \quad (\text{II-27})$$

Летучесть компонента идеального раствора равна летучести чистого компонента, умноженной на его мольную долю. Это уравнение называется обобщенным законом Рауля. f_i^0 для данных P и T постоянна, она равна летучести чистого компонента при давлении, равном общему давлению над раствором. Уравнение Рауля справедливо в той области концентраций, в которой раствор остается идеальным и чистые компоненты устойчивы при давлении и температуре смеси.

Для жидких растворов при низких давлениях и при температурах далеких от критических f_i^0 в уравнении $f_i = f_i^0 \cdot N_i$ можно считать равной летучести чистого компонента при давлении его насыщенного пара.

Уравнение Рауля можно применить и для газовых растворов, находящихся при давлении до 100 атм и любого состава, а иногда и при более высоком давлении.

Если пар над жидким раствором можно рассматривать как смесь идеальных газов, то уравнение принимает вид:

$$P_i = P_i^0 N_i^{\text{ж}}, \quad (\text{II-28})$$

т.е. парциальное давление пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым компонентом (при данной температуре), умноженному на мольную долю этого компонента в жидкой фазе – формулировка Рауля (1886г.).

2.2. Бесконечно разбавленные растворы. Закон Генри.

Это растворы, в которых содержание растворенного вещества очень мало по сравнению с содержанием растворителя (водные растворы H_2 , N_2 , CO , O_2 , CH_4 и т.д.). Для растворов неэлектролитов предел концентрации может быть принят $N_2=0.01$. Для растворов электролитов он снижается до $N_2=10^{-6}$. Летучесть растворителя в бесконечно разбавленном растворе не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, т.е.

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \left(\frac{f_1}{N_1} \right) = f_1^0 = \phi(P, T) \quad (\text{II-29})$$

Так как летучесть жидкости или твердого раствора равна летучести насыщенного пара (в том случае, если растворитель в парообразном состоянии ведет себя как идеальный газ), уравнение переходит в вид

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \left(\frac{P_1}{N_1} \right) = P_1^0 = \phi(T), \quad (\text{II-30})$$

совпадающие с уравнением (II-28). Зависимость f_2 от N_2 выражается следующим образом

$$f_2 = KN_2 \quad (\text{II-31}) \quad \text{или} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{N_2} \right) = K = \phi(P, T) \quad (\text{II-32})$$

Здесь f_2 - фугитивность растворенного вещества в газовой фазе, сосуществующей с жидкой или твердой фазами. Это уравнение есть точная термодинамическая форма закона Генри «растворимость газа пропорциональна давлению» (1802)

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_2}{N_2^{\text{ж}}} \right) = K \quad \text{или} \quad N_2^{\text{ж}} = \left(\frac{1}{K} \right) P_2 \quad (\text{II-33})$$

P_2 - концентрация растворенного вещества или парциальное давление растворенного газа. Это уравнение справедливо в некотором интервале концентраций для любого раствора неэлектролита, если при $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$ фугитивность растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Это происходит в случае бесконечно малого давления насыщенного пара и если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов. Таким образом, для

бесконечно разбавленного раствора фугитивность растворителя вычисляется по закону Рауля, а фугитивность растворенного вещества – по закону Генри.

2.3. Растворимость.

Растворимость данного вещества отвечает величине его концентрации в насыщенном растворе. Она определяется энтальпийным и энтропийным факторами. Для разных веществ состояние истинного равновесия в растворах может наступить при различных соотношениях между ними. Это связано с различной природой растворенного вещества и растворителя, с неодинаковой интенсивностью взаимодействия их части и др. Поэтому концентрация насыщенных растворов различных веществ имеет разную величину.

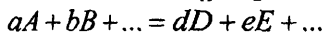
Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентраций в этих растворителях остается неизменным (независимо от общего количества распределенного вещества), т.е.:

$$\frac{C_1}{C_2} = K \quad (\text{II-34})$$

где K - коэффициент распределения; C_1 и C_2 – концентрации растворенного вещества в жидкостях 1 и 2 соответственно. Уравнение (II-34) называется законом распределения. Его можно рассматривать как пример применения уравнения

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

для реакции



Растворимость определяется следующими факторами:

- 1) природой вещества;
- 2) агрегатным состоянием;
- 3) внешними условиями (T , P и др.).

Влияние на растворимость природы компонентов.

Если в ковалентную жидкость В ввести однотипные молекулы А, то энергия взаимодействия U частиц А и В не будет существенно отличаться от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В.

Поэтому также, как смешиваются любые количества одного и того вещества, будут неограниченно растворяться друг в друге также и различные ковалентные жидкости. По этой причине и молекулярные кристаллы обычно хорошо растворяются в ковалентных жидкостях, т.е. подобное растворяется в подобном.

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем А и В, то одинаковые молекулы каждого компонента предпочтительно будут связываться между собой и растворимость понижается.

Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора (плохая растворимость полярных молекул HCl в

бензоле). Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например, в воде.

Как известно положительный заряд в молекулах воды сосредоточен на атомах водорода, а отрицательный – на орбиталях двух электронных пар атома кислорода; это приводит к значительному разделению зарядов, что вызывает интенсивную ассоциацию воды (за счет водородных связей). Поэтому притяжение неполярных молекул неэлектролита к молекулам воды будет меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

Если взаимодействия между соответствующими частицами таковы, что имеет место соотношение

$$U_{A-B} > \frac{1}{2}(U_{A-A} + U_{B-B}), \quad (\text{II-35})$$

то оба компонента А и В склонны к образованию друг с другом сольватов или химических соединений разной степени прочности. В этом случае наблюдается повышенная растворимость вещества, а между растворителем и растворенным веществом часто образуются водородные или донорно-акцепторные связи.

Пример большой растворимости:

- 1) с образованием водородных связей – раствор этилового спирта в воде – растворимость неограниченная;
- 2) с образованием донорно-акцепторной связи – раствор NH_3 в воде – растворимость 700:1 (по объему).

Правило Семенченко – растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных по возрастающему значению межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает тому растворителю, молекулярное поле которого близко к молекулярному полю растворенного вещества. (рис.2.2)

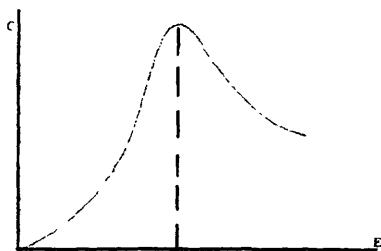


Рис. 2.2. Зависимость растворимости (C) вещества от диэлектрической проницаемости (E) растворителя.

Растворимость – это величина, характеризующая способность вещества образовывать с другим веществом однородную систему. Количественно растворимость газа, жидкости или твердого тела в жидком растворителе измеряется концентрацией насыщенного раствора при данной температуре.

Насыщенным называется раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества.

Растворимость газов в жидкостях зависит от давления и температуры. При постоянной температуре и невысоком давлении растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, подчиняется закону Генри.

$$C = KP \quad (\text{II-36})$$

где C – растворимость газа; K – коэффициент Генри; P – парциальное давление компонента газа в газовой фазе.

Если процесс растворения газа осложняется диссоциацией или ассоциацией молекул газа или химическим взаимодействием газа с растворителем, то наблюдаемые при этом отклонения от закона Генри исчезают при учете доли газа, подвергающегося превращению.

Если для выражения парциального давления газа P вместо объемной концентрации C пользоваться мольной долей растворенного газа N_2 , то, по теории Гильдебрандта, к растворам газов в жидкостях может быть применен закон Рауля.

$$N_2 = \frac{P_2}{P_2^0} \quad (\text{II-37})$$

где N_2 – растворимость газа в жидкости; P_2 – его давление над раствором; P_2^0 – давление пара сжиженного газа при температуре опыта.

При этом температура опыта должна быть меньше критической температуры. Если температура выше критической то, экстраполируя давление пара до необходимой температуры, можно получить фиктивное значение P_2^0 , с помощью которого и определяют растворимость N_2 . Для экстраполяции используется почти линейная зависимость $\ln P_2^0$ от обратной температуры $\frac{1}{T}$.

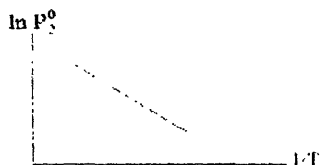


Рис. 2.3 Зависимость давления пара над раствором от обратной температуры.

Так как в уравнении (II-37) $N_2 = \frac{P_2}{P_2^0}$ все величины относятся только к растворенному газу, то его растворимость N_2 не должна зависеть от природы растворителя. Этот вывод подтверждается опытом, если растворители подчиняются закону Рауля.

$$P_1 = P_1^0 N_1 \quad (\text{или } f_1 = f_1^0 N_1)$$

Из уравнения Генри следует, что газ с более высокой критической температурой кипения более растворим, чем газ с более низкой критической температурой, так как в первом случае P_2^0 меньше $N_2 = \frac{P_2}{P_2^0}$.

Если раствор показывает положительные отклонения от закона Рауля, то при одном и том же давлении растворимость газа меньше идеальной, в случае отрицательных отклонений – больше идеальной. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей наблюдается при значительных положительных отклонениях от закона Рауля. При смешении двух таких жидкостей смесь распадается на два слоя, из которых один является насыщенным раствором 2-го компонента в 1-ом, а второй – насыщенным раствором 1-го компонента во 2-м. Взаимная растворимость компонентов изменяется с температурой.

Влияние на растворимость внешних условий.

Растворимость характеризуется истинным равновесием. Поэтому для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле-Шателье: характер действия T и P будет определяться знаком ΔH раствора и ΔV раствора (где ΔH – энтальпия реакции; ΔV – разность объемов продуктов реакции и исходных веществ).

Растворимость газов в жидкостях.

Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (сольватации их молекул). Поэтому согласно принципа Ле-Шателье повышение температуры понижает растворимость, например выделение пузырьков газа при нагревании водопроводной воды, газированной воды. (рис.2.4.)

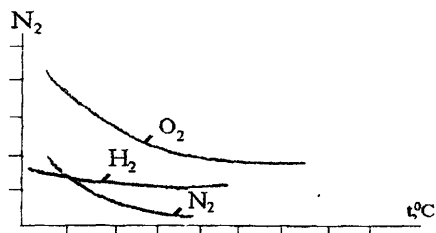


Рис.2.4. Зависимость растворимости газов от температуры.

При растворении газообразных веществ в жидкости $\Delta V < 0$, поэтому давление способствует росту растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается законом Генри (1802):

«Растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению».

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению.

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем.

При очень высоких давлениях изменение объема жидкости при растворении газа становится соизмеримым с объемом растворенного газа и растворимость снижается.

Растворимость жидкостей в жидкостях.

При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три случая:

- 1) неограниченная растворимость (жидкие азот и кислород; вода + кислота);
- 2) ограниченная растворимость (вода + анилин);
- 3) полная нерастворимость (масло + вода).

Ограниченная растворимость (вода + анилин).

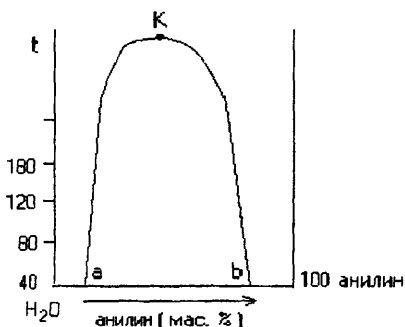


Рис. 2.5. Зависимость температуры расслаивания смеси жидкостей от состава смеси.

На диаграмме (рис.2.5.) показана зависимость температуры расслаивания от состава жидкой смеси. Область расслаивания ограничена кривой аКв. Участок кривой аК характеризует возрастание с ростом температуры растворимости анилина в воде, а участок вК характеризует возрастание с ростом температуры растворимости воды в анилине. К — критическая температура растворения, т.е. температура, начиная с которой имеет место неограниченная взаимная растворимость (смешиваемость) обоих компонентов.

На растворимость жидкостей в жидкостях давление практически не влияет, так как при растворении отсутствуют заметные объемные эффекты ($\Delta V \rightarrow 0$).

Растворимость твердых тел в жидкости.

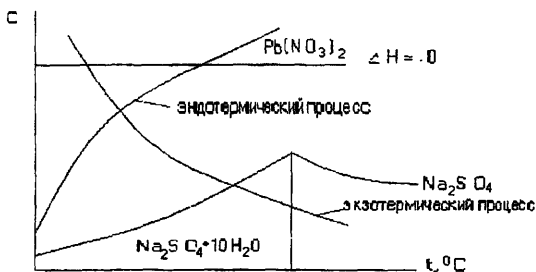


Рис.2.6. Зависимость растворимости твердых тел от температуры.

Давление не оказывает существенного влияния на растворимость твердых тел, так как $\Delta V_{\text{раств.}} \approx 0$. Только при очень высоких давлениях изменение растворимости с температурой определяется знаком и величиной теплового эффекта растворения (рис.2.6.). Излом на диаграмме (рис.2.6.) соответствует разрушению кристаллогидрата. Растворение кристаллогидрата – эндотермический процесс, а безводной соли – экзотермический процесс.

Влияние на растворимость посторонних веществ.

В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Это относится и к жидкостям.

Понижение растворимости в присутствии солей называется высаливанием. Одной из причин может быть сольватация солей, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним и к понижению растворяющей способности жидкости.

2.4. Равновесие бинарный раствор – пар полностью смешивающихся жидкостей. Уравнение Гиббса-Дюгема.

Парциальные молярные величины компонентов раствора связаны между собой. Так, если известна зависимость давления пара одного из компонентов бинарного раствора от его концентрации, то можно вычислить давление пара другого компонента. Это позволяет существенно сократить число экспериментальных определений, необходимых для термодинамической характеристики растворов. Выведем эти зависимости.

При P и $T = \text{const}$ уравнение (I-88)

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i \cdot dn_i$$

примет вид $dG = \sum \mu_i \cdot dn_i$, (т.к. $dT=0$ и $dP=0$) (II-38)

тогда $G = \sum \mu_i n_i$, (II-39)

Продифференцируем это уравнение и получим следующее выражение:

$$dG = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \dots + n_i d\mu_i + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{II-40})$$

Уравнение (II-38) и (II-40) равны, так как $dG=dG$, тогда уравняем и правые части этого уравнения:

$$\sum \mu_i dn_i = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

$$\boxed{\sum n_i d\mu_i = 0} \quad (\text{II-41})$$

Для бинарного раствора:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{II-42})$$

или

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{N_1}{N_2} d\mu_1 \quad (\text{II-43})$$

Это уравнение Гиббса-Дюгема.

Продифференцируем выражение химического потенциала (I-96)

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln f_i$$

и получим

$$d\mu_i = 0 + RT d \ln f_i$$

Подставляя значение $d\mu_i$ в уравнение $\sum n_i d\mu_i = 0$ получаем зависимость парциальных летучестей компонентов раствора от его состава при постоянных P и T .

$$\begin{aligned} \sum n_i d\mu_i &= RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \\ RT(n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2) &= 0 \end{aligned}$$

Для бинарного раствора имеем:

$$n_1 RT d \ln f_1 = -n_2 RT d \ln f_2$$

$$\boxed{\frac{\cancel{RT} d \ln f_1}{\cancel{RT} d \ln f_2} = -\frac{n_2}{n_1} = -\frac{N_2}{N_1}}$$

$$\boxed{d \ln f_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln f_2} \quad (\text{II-44})$$

При $P \rightarrow 0$; $f \rightarrow P$; $\lim \frac{f}{P} = 0$

$$\boxed{\frac{\cancel{RT} d \ln P_2}{\cancel{RT} d \ln P_1} = -\frac{N_1}{N_2}} \quad (\text{II-45})$$

Этот вариант уравнения Гиббса-Дюгема имеет большое значение в термодинамической теории растворов. Это уравнение иногда называют уравнением Дюгема-Маргулиса.

Значение зависимости $\ln f_i(\ln P_i)$ или μ_i от состава раствора дает возможность вычислить многие термодинамические свойства раствора при

данной температуре, а изучение тех же величин при различных температурах приводит к расчету теплот образования раствора.

Связь между летучестью компонента бинарного раствора и его составом при $T = const$ выражается уравнением Гиббса-Дюгема; если пары подчиняются закону Дальтона ($P_1 + P_2 = P$), то оно примет вид:

$$\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = - \frac{d \ln N_2}{d \ln N_1} = - \frac{\frac{1}{N_2}}{\frac{1}{N_1}} = - \frac{N_1}{N_2} \quad (\text{II-46})$$

Это уравнение позволяет по кривой зависимости парциального давления одного из компонентов от состава раствора [$P = \varphi(N)$] построить кривую для второго компонента, если для последнего известна хотя бы одна точка на кривой.

Для растворов обычно пользуются следующим, эмпирически найденным, интегралом уравнения (II-46):

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= P_1^0 \cdot N_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-N_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-N_1)^3} \\ P_2 &= P_2^0 \cdot N_2 \cdot e^{\frac{\alpha_3 + \alpha_2}{2}(1-N_2)^2 - \frac{\alpha_3}{3}(1-N_2)^3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-47})$$

Если известны значения давления паров чистых компонентов P_1^0 и P_2^0 , то постоянные α_2 и α_3 могут быть вычислены либо на основании значений парциальных давлений P_1 и P_2 для одного состава (решением 2-х уравнений с двумя неизвестными), либо по уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= \ln \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=0} + P_2^0 \right] - \ln P_1^0 \\ \text{и} \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= \ln \left[P_1^0 - \left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_1=1} \right] - \ln P_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-48})$$

на основании тангенсов наклонов касательных к кривой $P = \varphi(N)$ в точках $N_1 = 0$ и $N_1 = 1$. Оба метода не свободны от недостатков. Первый предполагает определение P_1^0 и P_2^0 , что требует сложного аппаратного оформления и сложного анализа паровой фазы, а второй требует графического дифференцирования, что в точке обрыва кривой не всегда достаточно надежно.

Н.Д.Литвинов предложил следующий способ: расчет производится на основании 2-х значений P (при $N_1 = 0.95$ и $N_1^1 = 0.05$), причем если свойства

смеси не очень сильно отклоняются от свойств идеальных растворов, то константы уравнения (II-47) могут быть найдены по уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_3}{3} &= -\frac{4,606}{4N_2^3 - 3N_1^2} \lg \frac{(P_{N_1} - N_1 \cdot P_1^0)P_1^0}{(P_{N_1} - N_1 \cdot P_2^0)P_2^0} \\ \text{и} \\ \frac{\alpha_2}{2} &= \frac{2,303}{N_1^2} \lg \frac{P_{N_1} - N_1 \cdot P_2^0}{N_1^1 \cdot P_1^0} - N_1 \frac{\alpha_3}{3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-49})$$

где $N_1 = 0,95$ и $N_1^1 = 0,05$. Для более точных расчетов принимают $N_1 = 0,99$ и $N_1^1 = 0,01$. Если же смесь значительно отличается от идеальной, то для расчета служит уравнение:

$$\begin{aligned} P &= \frac{0,9P_1^0 - 0,9P_2^0 - P_{N_1} + P_{N_1^1}}{0,04275} N_1^3 + \\ &+ N_1^2 \frac{1,8P_2^0 - 0,9P_1^0 - 1,05P_{N_1} - 1,95P_{N_1^1}}{0,04275} + \\ &+ \frac{0,04275P_1^0 - 0,94275P_2^0 - 0,05P_{N_1} + 0,95N_1^1}{0,04275} N_1 + P_2^0 \end{aligned} \quad (\text{II-50})$$

где $N_1 = 0,95$ и $N_1^1 = 0,05$, из которого определяются производные $\left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{N_1=0}$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{N_1=1}$, а затем по уравнению (II-48) вычисляют константы α_2 и α_3 .

После того, как тем или иным способом определяют α_2 и α_3 по уравнению (II-47) вычисляют P_1 и P_2 , а затем и $P_1 + P_2 = P$.

Из термодинамики раствора следует, что в бесконечно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество им не подчиняется.

Представим уравнение Гиббса-Дюгема в виде:

$$d \ln f_2 = -\frac{N_1}{N_2} d \ln f_1 = -\frac{1 - N_2}{N_2} d \ln f_1$$

Преобразуем первую часть равенства, подставив вместо f_1 его значение. Согласно закону Рауля имеем:

$$f_1 = f_1^0 \cdot N_1 = f_1^0 (1 - N_2)$$

Тогда:

$$\begin{aligned}
 -\frac{1-N_2}{N_2} d \ln f_1 &= -\frac{1-N_2}{N_2} \cdot \frac{df_1}{f_1} = \\
 &= -\frac{1-N_2}{N_2} \cdot \frac{d[f_1^0(1-N_2)]}{f_1^0(1-N_2)} = -\frac{1-N_2}{N_2} \cdot \\
 &\cdot \frac{f_1^0 d(1-N_2)}{f_1^0(1-N_2)} = -\frac{dN_2}{N_2} = \frac{dN_2}{N_2} \\
 d \ln f_2 &= \frac{dN_2}{N_2};
 \end{aligned}$$

Проинтегрируем и получим:

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \ln K$$

$$f_2 = N_2 + K,$$

где K – константа интегрирования.

$$N_2 = \frac{1}{K} \cdot f_2 \quad - \quad \text{это закон Генри.}$$

Растворимость газов в жидкости прямо пропорционально их парциальному давлению. Для невысоких температур: $f_i = P_i$

$$P_2 = K \cdot N_2 \quad \text{при} \quad N_2 = 1 \quad P_2 = K$$

$$P_2 = P_2^0 \cdot N_2$$

При постоянной температуре и невысоком давлении растворимость газов, не вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, подчиняется закону Генри.

Для бесконечно разбавленного раствора давление пара растворителя подсчитывается по уравнению Рауля:

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1 \quad (\text{II-51})$$

Для растворенного вещества связь между давлением и растворимостью выражается уравнением Генри:

$$P_2 = K \cdot N_2$$

Если растворенное вещество нелетучее, то обычно пользуются уравнением:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = N_2 \cong \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{II-52})$$

В предельном случае идеального раствора давление пара как растворителя, так и растворенного вещества (если оно летучее) вычисляется по уравнению (II-51).

2.5. Равновесие жидкость – пар и перегонка бинарных летучих смесей.

Если оба компонента раствора в чистом состоянии летучи, то пар будет содержать оба компонента. Давление насыщенного пара над таким раствором равно сумме парциальных давлений его компонентов:

$$P = P_1 + P_2 \quad (\text{II-53})$$

По закону Рауля имеем: $P_1 = P_1^0 \cdot N_1$; $P_2 = P_2^0 \cdot N_2$

Тогда
$$P = P_1^0 \cdot N_1 + P_2^0 \cdot N_2$$

Для бинарных смесей
$$N_1 + N_2 = 1 \quad N_1 = 1 - N_2$$

Тогда
$$P = P_1^0 \cdot (1 - N_2) + P_2^0 \cdot N_2 = P_1^0 - P_1^0 \cdot N_2 + P_2^0 N_2;$$

$$P = P_1^0 + N_2 (P_2^0 - P_1^0) \quad (\text{II-54})$$

Если два жидких компонента образуют неидеальный раствор, то зависимость парциального давления пара компонентов от состава описывается уравнением:

$$P_1 = P_1^0 \cdot a_1 \quad (\text{II-55}) \quad \text{и} \quad P_2 = P_2^0 \cdot a_2, \quad (\text{II-56})$$

где a_1 и a_2 - активности компонентов в растворе. Для расчета активности по мольной доле компонента используют коэффициенты активности, которые определяются уравнением:

$$P_1 = \gamma_1 \cdot N_1 \cdot P_{1\text{ид}} \quad (\text{II-57}); \quad P_2 = \gamma_2 \cdot N_2 \cdot P_{2\text{ид}} \quad (\text{II-58});$$

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{N_1 \cdot P_{1\text{ид}}} \quad (\text{II-59}); \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{N_2 \cdot P_{2\text{ид}}}, \quad (\text{II-60})$$

где P_1 и P_2 - парциальные давления компонентов неидеального раствора; $P_{1\text{ид}}$ и $P_{2\text{ид}}$ - парциальные давления компонентов в идеальном растворе согласно уравнениям:

$$P_{1\text{ид}} = P_1^0 \cdot N_1; \quad \text{и} \quad P_{2\text{ид}} = P_2^0 \cdot N_2$$

Пользуясь законом Генри можно рассчитывать молекулярный вес растворенного вещества (для нелетучих растворенных веществ).

$$P_2 = K \cdot N_2 \quad (\text{II-61})$$

Если растворенное вещество нелетуче, то вместо этой формулы используют формулу:

$$N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \quad (\text{II-62})$$

Эта формула выводится следующим образом:

$$P_1 = P_1^0 \cdot N_1; \quad N_1 = 1 - N_2$$

$$P_1 = P_1^0 \cdot (1 - N_2) = P_1^0 - P_1^0 \cdot N_2$$

$$P_1^0 \cdot N_2 = P_1^0 - P_1$$

$$N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$$

Из выражения $P_2 = K \cdot N_2$ находим $N_2 = \frac{P_2}{K} = \frac{P_2}{P_2^0}$

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_2^0} &= \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \\ P_2 &= \frac{P_2^0 (P_1^0 - P_1)}{P_1^0} \end{aligned} \quad (\text{II-63})$$

Зная парциальные давления чистых компонентов P_1^0 и P_2^0 и парциальное давление растворителя над раствором P_1 , можно найти парциальное давление пара растворенного вещества P_2 (и наоборот).

Из формулы: $N_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0}$ находим

$$\begin{aligned} N_2 &= \frac{n_2}{\sum n} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}}; \\ \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} &= \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \\ \frac{g_1}{M_1} \cdot \frac{\Delta P}{P_1^0} + \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{\Delta P}{P_1^0} &= \frac{g_2}{M_2}; \\ \frac{g_1}{M_1} \cdot \frac{\Delta P}{P_1^0} &= \frac{g_2}{M_2} \left(1 - \frac{\Delta P}{P_1^0} \right) = \frac{g_2}{M_2} \left(\frac{P_1^0 - P_1^0 + P_1}{P_1^0} \right) = \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{P_1}{P_1^0}; \\ \frac{g_1}{M_1} \cdot \frac{\Delta P}{P_1^0} &= \frac{g_2}{M_2} \cdot \frac{P_1}{P_1^0}; \\ M_2 &= \frac{g_2 \cdot P_1 \cdot M_1}{g_1 \Delta P}. \end{aligned} \quad (\text{II-64})$$

Пример

Вычислить давление пара 5%-ного раствора сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в воде при 100°C и процентное содержание глицерина в водном растворе, давление пара которого равно давлению пара 5%-ного раствора сахара.

Считать, что 5%-ный раствор сахара подчиняется законам бесконечно разбавленных растворов.

Решение.

1. Определим мольную долю сахара в воде:

$$N_2 = \frac{n_2}{\sum n} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} = \frac{\frac{5}{342,3}}{\frac{95}{18} + \frac{5}{342,3}} = 0,0028.$$

2. Определяем давление пара 5%-ного раствора сахара в воде:

$$P_1 = P_1^0 N_1 = P_1^0 (1 - N_2) = P^0 - P_1^0 N_2 = \\ = 760 - 760 \cdot 0,0028 = 757,87 \text{ мм.рт.ст.}$$

3. Определим процентную концентрацию глицерина в растворе, так как давление насыщенного пара раствора глицерина равняется давлению насыщенного пара 5%-ного раствора сахара по условию, то и молярные доли сахара и глицерина в растворе равны (действительно $P_1 = 757,87$; $P_1^0 = 760 \text{ мм.рт.ст.}$). Значит в уравнении $P_1 = P_1^0 - P_1^0 N_2$ и N_2 равны).

$$N_{2\text{сахара}} = N_{2\text{глицерина}} = 0,0028$$

Тогда концентрация глицерина равна:

$$C_1 \% = \frac{\text{вес} \cdot \text{глицерина}}{\text{вес} \cdot \text{раствора}} \cdot 100 = \frac{N_2 \cdot M_2}{N_1 M_2 + N_1 M_1} \cdot 100 = \\ = \frac{0,0028 \cdot 92,09 \cdot 100}{0,0028 \cdot 92,09 + 0,9972 \cdot 18} = 14\%$$

2.6. Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

Закон Рауля не выполняется для реальных растворов. Парциальные давления этих растворов (или летучести) больше или меньше давлений (летучестей) паров идеальных растворов.

Отклонения от закона Рауля в 1-ом случае называют положительными (общее давление пара больше аддитивной величины), а во втором случае – отрицательными (общее давление пара меньше аддитивной величины).

Пример растворов с положительными отклонениями от законов Рауля: азот - кислород, ацетон - сероуглерод, вода - метиловый спирт, четыреххлористый углерод – толуол и др.

Пример растворов с отрицательными отклонениями от законов Рауля: вода – азотная кислота, вода – соляная кислота (газ), хлороформ – ацетон, хлороформ – этиловый эфир.

Положительные и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля обусловлены разными факторами.

Если разнородные молекулы в растворе (например: азот и кислород или ацетон и сероуглерода) взаимно притягиваются с меньшей силой, чем однородные (например: кислород – кислород, азот – азот, ацетон – ацетон, сероуглерод – сероуглерод), то это облегчает переход молекул из жидкой фазы в газообразную (по сравнению с чистыми жидкостями) и будут наблюдаться положительные отклонения от закона Рауля.

Усиление взаимного притяжения разнородных молекул в растворе (сольватация, образование водородной связи, образование химических

соединений) затрудняет переход молекул в газовую фазу и поэтому, будут наблюдаться отрицательные отклонения от закона Рауля.

Положительные отклонения от закона Рауля показывают, что образование раствора затруднено по сравнению с совершенным. При больших положительных отклонениях жидкости расслаиваются. Наличие отрицательных отклонений указывает на более сильную тенденцию к образованию раствора, чем в случае совершенного раствора.

2.7. Законы Коновалова.

Первый закон Коновалова:

Следует отметить, что в тех случаях, когда давления паров чистых жидкостей, образующих данный раствор, близки, то сравнительно незначительно положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля приводят к появлению экстремумов (максимумов и минимумов) на диаграммах давления пара – состав. Трактовка важных соотношений между составами жидкости и пара была впервые дана Д.П.Коноваловым, который открыл два закона, лежащие в основе теории процессов перегонки.

Согласно первому закону Коновалова, пар обогащен тем компонентом раствора, добавление которого к жидкости повышает общее давление пара. Второй закон Коновалова, в сущности являющийся следствием первого, устанавливает, что в точке экстремума на кривой давление пара состав пара совпадает с составом жидкости. Растворы такого состава называются постоянно кипящими или азеотропными смесями; они не могут быть разделены при помощи перегонки.

Вывод законов Коновалова.

Согласно закона Рауля имеем $P_i = P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}}$, а согласно закона Дальтона

$P_1 + P_2 = P$ Из этих двух законов имеем:

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}}; \quad P_2 = P_2^0 \cdot N_2^{\text{ж}}; \quad P_i = P \cdot N_i^{\text{г}}; \quad P_2 = P \cdot N_2^{\text{г}}$$

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}} = P \cdot N_i^{\text{г}}; \quad P_2 = P_2^0 \cdot N_2^{\text{ж}} = P \cdot N_2^{\text{г}}$$

$$P_i = P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}} = P \cdot N_i^{\text{г}}$$

$$\text{Отношение } \frac{P_1}{P_2} = K_i;$$

$$\frac{P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}}}{P_2^0 \cdot N_2^{\text{ж}}} = \frac{P \cdot N_i^{\text{г}}}{P \cdot N_2^{\text{г}}} = \frac{N_i^{\text{г}}}{N_2^{\text{г}}} = K_i \quad (\text{II-65})$$

K_i - характеризует распределение данного вещества между фазами и называется константой фазового равновесия (или константой распределения или равновесным отношением).

При увеличении $\frac{P_i^0}{P_2^0}$ увеличивается $\frac{P_i^0 \cdot N_i^{\text{ж}}}{P_2^0 \cdot N_2^{\text{ж}}} = \frac{P \cdot N_i^{\text{г}}}{P \cdot N_2^{\text{г}}} = \frac{N_i^{\text{г}}}{N_2^{\text{г}}} = K_i$, т.е. если $P_1^0 > P_2^0$, то $N_1^{\text{г}} > N_2^{\text{г}}$.

Если прибавить к бинарной смеси вещество ($N_1^{\text{ж}}$), то давление его пара при данном давлении повысится:

$$K_i = \frac{N_i^2}{N_1^{жс}} = \frac{P_1^0}{P} \quad (\text{II-66})$$

(так как K_i - постоянная, то увеличение концентрации вещества $N_1^{жс}$ приводит к увеличению N_i^2 или при данном P приводит к увеличению P_1^0 , или при постоянном давлении снизится $t_{\text{кип. смеси}}$, что ведет к увеличению P_1^0).

«Следовательно, пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения». Это 1-ый закон Коновалова.

Или лучше, насыщенный пар по сравнению с раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает полное давление пара.

Этот закон справедлив для всех устойчивых растворов и широко используется в процессах испарения и конденсации.

Второй закон Коновалова. Азеотропные смеси.

Как уже было отмечено, значительные положительные и отрицательные отклонения растворов от закона идеальных растворов приводят к появлению максимума или минимума на кривой полного давления пара (рис.2.7; 2.8)

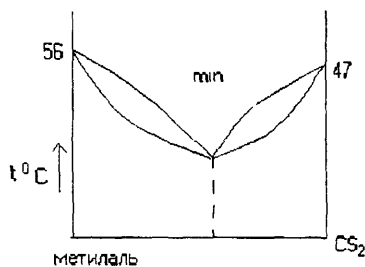


Рис. 2.7

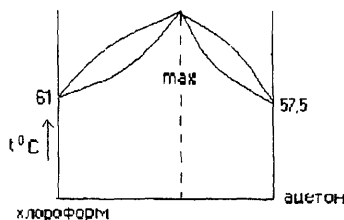


Рис.2.8.

Коновалов установил, что «Экстремумы на кривых полного давления пара (или температур кипения) отвечают такому равновесию раствора и насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы. Это 2-ой закон Коновалова.

Очевидно, что разделение азеотропного раствора на чистые компоненты путем фракционирования перегонки невозможно.

В случае азеотропа с минимумом температуры кипения фракционная перегонка или ректификация раствора любого состава приведет к концентрации в остатке одного из компонентов.

В случае азеотропа с максимумом температуры кипения ректификация раствора приведет к обратным сравнительно с рассмотренным выше результатам: нераздельно кипящий раствор останется в колбе, а в приемнике соберется чистый компонент.

2.8. Примеры решения задач.

Задача 1.

Определить парциальный мольный объем азотнокислого аммония в воде, если объем раствора, содержащего 20г NH_4NO_3 в 100г раствора равен 92.35см^3 , а объем растворителя в растворе – 80.14см^3 .

Решение:

$$V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

где n_1 - число молей воды; $\bar{V}_1$ - парциальный мольный объем воды;

n_2 - число молей соли; $\bar{V}_2$ - парциальный мольный объем соли.

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}; \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2},$$

где g_1 и g_2 - массы воды и соли соответственно;

M_1 и M_2 - молекулярные массы воды и соли соответственно.

$$n_1 = \frac{100 - 20}{18} = \frac{80}{18}; \quad n_2 = \frac{20}{80};$$

$$\bar{V}_1 = \frac{80.14}{n_1} = \frac{80.14 \cdot 18}{80} = 18$$

$$\bar{V}_2 = \frac{92.35 - \frac{80}{18} \cdot 18}{\frac{20}{80}} = 48.84 \text{ см}^3 / \text{моль}.$$

Задача 2

Определить парциальный мольный объем NH_4NO_3 в водном растворе, если объем воды равен 81.98см^3 , объем раствора 93.87см^3 , концентрация – 16г NH_4NO_3 в 100г раствора.

Решение:

$$V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2; \bar{V}_2 = \frac{V_{\text{общ}} - n_1 \bar{V}_1}{n_2} = \frac{93.87 - 81.98}{\frac{16}{80}} = 59.45$$

$$n_1 \bar{V}_1 = 81.98 \text{ см}^3; V_{\text{общ}} = 93.87; n_2 = \frac{16}{80}$$

$$\text{Проверка: } V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 81.98 + \frac{16}{80} \cdot 59.45 = 93.87 \text{ см}^3$$

Задача 3

Определить парциальный мольный объем NH_4NO_3 в водном растворе, если парциальный мольный объем воды составляет $17,98 \text{ см}^3$, а объем раствора $86,87 \text{ см}^3$, концентрация – $35 \text{ г } \text{NH}_4\text{NO}_3$ в 100 г раствора.

Решение:

$$\bar{V}_2 = \frac{V_{\text{общ}} - n_1 \bar{V}_1}{n_2} = \frac{86.87 - \frac{65}{18} \cdot 17.98}{\frac{35}{80}} = 50.15 \text{ см}^3$$

Задача 4

В смеси воды и этанола мольная доля воды равна $0,4$, парциальный мольный объем этанола равен $57,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ и плотность раствора $0,8494 \text{ г/см}^3$, количество раствора 100 г . Вычислить парциальный мольный объем воды.

Решение:

Если мольная доля воды равна $0,4$, тогда мольная доля этанола в растворе будет $1-0,4=0,6$. Объем раствора равен $V_{\text{общ}} = \frac{100}{0,8494}$. Тогда парциальный мольный объем воды будет равен

$$\bar{V}_1 = \frac{V_{\text{общ}} - n_2 \bar{V}_2}{n_1} = \frac{\frac{100}{0,8494} - 0,6 \cdot 57,5}{0,4} = 208,18 \text{ см}^3$$

$$\text{Проверка: } V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2; V_{\text{общ}} = \frac{100}{0,8494} = 117,77 \text{ см}^3$$

$$117,77 = 0,4 \cdot 208,18 + 0,6 \cdot 57,5 = 83,272 + 34,5 = 117,77 \text{ см}^3$$

Задача 5

Плотность водного раствора, содержащего 30% (вес) NH_3 при 15°C , составляет $0,8951 \text{ г/см}^3$, а парциальный мольный объем воды 18 см^3 . Рассчитать парциальный мольный объем NH_3 в этом растворе.

Решение:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Объем 100г раствора плотностью $\gamma = 0,8951 \text{ г/см}^3$, составляет

$$V = \frac{100}{0.8951} = 111.71 \text{ см}^3. \text{ В растворе содержится } 30\text{г NH}_3 \text{ и } 70\text{г воды. Тогда}$$

число молей воды (n_1) и аммиака (n_2) составляют

$$n_1 = \frac{70}{18}; n_2 = \frac{30}{17};$$

определим парциальный мольный объем аммиака

$$117,71 = \frac{70}{18} \cdot 18 + \frac{30}{17} \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{(117,71 - 70) \cdot 17}{30} = 23.63 \text{ см}^3$$

Задача 6

В системе таллий(2) – ртуть(1) изменения парциальных мольных изобарных потенциалов и энтропий таллия и ртути при 298°K для раствора с мольной долей таллия $N_2 = 0.45$ равны $\Delta \bar{G}_2 = -163.3 \text{ дж/моль}$, $\Delta \bar{G}_1 = -2130 \text{ дж/моль}$, $\Delta \bar{S}_2 = 3.48 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$, $\Delta \bar{S}_1 = 5.4 \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$.

Определить изменение парциальных мольных энтальпии, а также изменение энтальпии, энтропии и изобарного потенциала при образовании 1кг раствора данной концентрации из чистых компонентов.

Решение:

1. Изменение изобарного потенциала для одного моля раствора

$$\Delta G = N_1 \cdot \Delta \bar{G}_1 + N_2 \Delta \bar{G}_2 = 0.55(-2130) + 0.45(-163.3) = -1245 \text{ дж/моль}$$

где $N_1 = 1 - 0.45 = 0.55$ (число молей ртути).

Масса одного моля раствора

$$0.55 \cdot 200.6 + 0.45 \cdot 204.4 = 110.3 + 92.0 = 202.3 \text{ г}$$

где 200,6-атомная масса ртути; 204,4-атомная масса таллия.

2. Изменение изобарного потенциала для 1кг раствора

$$\Delta G = -1245 \frac{1000}{202.3} = -6150 \text{ дж/кг}.$$

Задача 7

Найти максимальное давление пара при 100°С над смесью анилина и воды, если при $t=100^\circ\text{C}$ растворимость воды в анилине равна 10,3% по весу, анилина в воде 7,18%, а давления пара чистого анилина и воды равны соответственно 45,7 и 760мм.

Решение:

1. Вычисляем мольные доли анилина в сопряженных растворах

а) в растворе богатом водой

$$(N_{\text{ан}})_{II} = \frac{\frac{7.18}{93.12}}{\frac{7.18}{93.12} + \frac{92.82}{18}} = 0.0148$$

молекулярный вес анилина $C_6H_5NH_2=72+5+16=93.12$
 б) в растворе богатом анилином ($100-10,3=89,7$)

$$(N_{\text{ан}})_I = \frac{\frac{89.7}{93.12}}{\frac{89.7}{93.12} + \frac{10.3}{18}} = 0,6276$$

2. Найдем константы $K_{C_6H_5NH_2}$ и K_{H_2O}

Так как по правилу Коновалова над сопряженными растворами парциальные давления обеих компонентов (анилина и воды) одинаковы, то

$$P_1 = K_1(N_1)_{II} = P_1^0(N_1)_I$$

$$C_6H_5NH_2 \quad K_1 = P_1^0 \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}}$$

$$H_2O \quad K_2 = P_2^0 \frac{(N_2)_I}{(N_2)_{II}}$$

$$C_6H_5NH_2 \quad K_1 = 45.7 \cdot \frac{0.6276}{0.0148} = 1940$$

$$H_2O \quad K_2 = 760 \cdot \frac{1-0.0148}{1-0.6276} = \frac{0.9852}{0.3724} = 2010$$

Для раствора анилина в воде давление пара анилина (растворенного вещества) можно посчитать по закону Генри ($P_2 = KN_2$), а давление пара воды (растворителя) по закону Рауля ($P_1 = P_1^0 N_1$).

Тогда общее давление будет равно

$$P = K_{\text{ан}} \cdot N_{\text{ан}} + P_{H_2O} \cdot N_{H_2O} = 1940 \cdot 0.0148 + 760 \cdot 0.9876 = 777.4$$

Давление пара над сопряженными растворами, которое в соответствии с правилом Коновалова также должно быть равно 777,4, получится

$$P = K_{H_2O} \cdot N_{H_2O} + P_{\text{ан}}^0 \cdot N_{\text{ан}} = 2010 \cdot 0,3724 + 45,7 \cdot 0,6276 = 777.2$$

что подтверждает правильность результатов.

Глава III. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

Изотерма равновесия бинарный раствор – пар показана на диаграмме (рис. 3.1). Любая точка на плоскости диаграммы характеризует состав системы (X) и давление (P) и называется фигуративной точкой системы. Верхняя кривая диаграммы выражает зависимость давления насыщенного пара от состава жидкости, а нижняя кривая диаграммы выражает зависимость давления насыщенного пара от состава пара. Этими кривыми плоскость диаграммы делится на 3 поля: 1) жидкость переменного состава; 2) двухфазная система переменного состава (Ж+П) и 3) газовая смесь переменного состава. Составы этих фаз определяются координатами точек, лежащих на пересечении изобары, проходящей через фигуративную точку системы с кривыми давления пара. Например: система, характеризуемая фигуративной точкой K , состоит из 2-х равновесных фаз, состав которых определяется точками a и b . Точка a , лежащая на нижней кривой, характеризует состав насыщенного пара, а точка b , лежащая на верхней кривой – состав раствора.

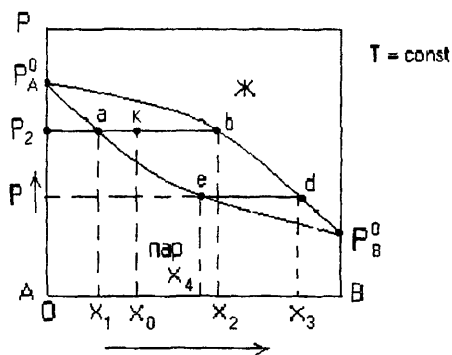


Рис. 3.1

Количества сосуществующих жидких и паровых фаз могут быть определены графически. Так, на рисунке 3.1 на диаграмме $P - X$ показана система, в которой мольная доля компонента В равна X_0 . При давлении P_2 системе будет соответствовать фигуративная точка K , а паровым и жидким фазам – соответственно точки a и b . Мольные доли компонента В в паровой и жидкой фазах будут равны соответственно X_1 и X_2 .

Пусть масса пара (число молей) равна m , тогда масса жидкости будет $(1 - m)$. Очевидно, что масса компонента В в исходном растворе должна быть равна сумме его масс в паре и жидкости, т.е.

$$X_0 = mX_1 + (1 - m)X_2 = mX_1 + X_2 - mX_2$$

прибавим к обеим частям равенства mX_0

$$X_0 + mX_0 = mX_1 + X_2 - mX_2 + mX_0$$

и преобразуем:

$$mX_0 - mX_1 = X_2 - X_0 - mX_2 + mX_0;$$

$$m(X_0 - X_1) = (X_2 - X_0) - m(X_2 - X_0);$$

$$m(X_0 - X_1) = (X_2 - X_0)(1 - m);$$

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{X_2 - X_0}{X_0 - X_1} \quad (\text{III.1})$$

Разности $(X_2 - X_0)$ и $(X_0 - X_1)$ равны отрезкам, на которые прямая $\underline{ab}$, соединяющая точки фаз, делится точкой К.

Таким образом, массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые фигуративная точка системы делит прямую, соединяющую фигуративные точки фаз (правило рычага). Это правило широко применяется для определения масс сосуществующих фаз с помощью различных диаграмм, отражающих равновесие в гетерогенных системах.

3.1 ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ. ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Если положительные отклонения парциальных давлений пара раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую критическую величину $\beta_{кр}$, то возникает новое явление – расслаивание раствора на две несмешивающиеся фазы разного состава (ограниченная взаимная растворимость жидкостей, например, фосфор – вода). Где β – постоянная, не зависящая от состава раствора, которая увеличивается с понижением температуры. Если $\beta=0$ (рис.

3.2), то раствор является идеальным и зависимость $\frac{P_1}{P_2}$ от N является линейной в соответствии с законом Рауля. Если данный раствор обладает положительным отклонением от закона Рауля, то $\beta > 0$; по мере понижения температуры β растёт, отклонения увеличиваются и изотермы $\frac{P_0}{P_1^0}$ – состав все более становятся выпуклыми.

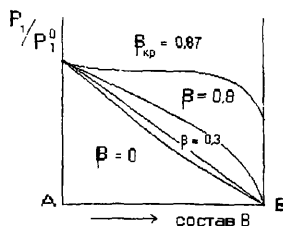


Рис. 3.2 Зависимость давления пара раствора от состава жидкости

С ростом температуры границы растворимости сближаются (раствор приближен к идеальному) и интервал расслаивания уменьшается. Во многих случаях можно достичь такой температуры, выше которой жидкости смешиваются во всех отношениях (эта температура называется верхней критической температурой растворения жидкостей).

Если растворимость двух жидкостей очень мала, то давление пара каждого компонента над смесью близко к давлению пара чистой жидкости, а полное давление пара равно сумме давлений пара двух чистых жидкостей (при этой температуре)

$$P = P_1^0 + P_2^0 \quad (\text{III.2})$$

Температура кипения смеси взаимно нерастворимых жидкостей ниже температуры кипения отдельных составных частей. Состав пара не зависит от состава жидкости, так как молярные доли компонентов в паре ($1-N_2$) и N_2 определяются как отношения постоянных при данной температуре величин P_1^0 и P_2^0

$$1 - N_2 = \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0}; \quad N_2 = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0} \quad (\text{III.3})$$

Таким образом малолетучая жидкость может быть переведена в пар при температуре более низкой, чем температура ее кипения, путем совместного кипения с несмешивающей и химически не взаимодействующей с ней более летучей жидкостью (например, $\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$, трихлорэтилен- H_2O , $\text{P}_4\text{жидк. -H}_2\text{O}$).

С этой целью используют перегонку с водяным паром. Для повышения выхода используют перегретый водяной пар, что позволяет нагревать перегоняемое вещество (например, фосфор) до более высокой температуры и увеличивать давление его насыщенных паров, а следовательно, согласно уравнениям (III.3) и молярную долю его в перегоняемой смеси.

Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей выглядит следующим образом (рис. 3.3)

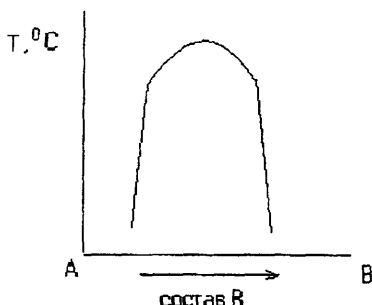


Рис. 3.3 Ограниченная растворимость жидкостей

3.2 РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ «ТВЕРДЫЙ КОМПОНЕНТ – НАСЫЩЕННЫЙ РАСТВОР». ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Зависимость растворимости от температуры (или температуры отвердевания состава) выражается при $P = \text{const}$ уравнением Шредера:

$\lg N = \frac{\Delta H(T - T^0)}{4,576 T T^0}$, где T^0 – теплота плавления или растворения, T – температура, при которой растворимость компонента равна N . Это уравнение является точным при следующих условиях:

- 1) раствор идеален в интервале от молярной доли $N=1$ до N и из него кристаллизуется чистый компонент;
- 2) молярная теплота плавления данного компонента ΔH остается постоянной в пределах от точки плавления T^0 до той температуры T , при которой его растворимость равна N .

Для расчетов можно воспользоваться графиком $\lg N = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$

Помимо расчета равновесия «твердый компонент – насыщенный раствор», уравнение Шредера может быть использовано для расчета растворимости газов, в этом случае ΔH – это теплота конденсации, T^0 – температура конденсации.

С помощью этого уравнения можно найти также зависимость между температурой кипения и концентрацией раствора.

Пример

Растворимость твердого ацетилена в жидких кислороде и азоте имеет следующие значения:

$T, ^\circ\text{C}$	90,7	68,5
$N_{\text{O}_2, \text{C}_2\text{H}_2}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$	$0,794 \cdot 10^{-6}$
$N_{\text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2}$	$13,6 \cdot 10^{-6}$	$0,995 \cdot 10^{-6}$

Определить теплоту растворения ацетилена в кислороде и азоте. (считать растворы идеальными).

Решение:

К описанным в условии задачи растворам применимо уравнение Шредера

$$\lg N = \frac{\Delta H(T - T_0)}{4,576 T T_0};$$

$$\lg \frac{N_{\text{C}_2\text{H}_2}''}{N_{\text{C}_2\text{H}_2}'} = \frac{\Delta H}{4,576} \cdot \frac{T'' - T'}{T' \cdot T''}; \quad \lg \frac{6,76 \cdot 10^{-6}}{0,794 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H}{4,576} \cdot \frac{90,7 - 68,5}{90,7 \cdot 68,5};$$

$$\text{откуда } \Delta H = \frac{0,93013 \cdot 4,576 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1191 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = 4986,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\lg \frac{13,6 \cdot 10^{-6}}{0,995 \cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H}{4,576} \cdot \frac{(90,7 - 68,5)}{90,7 \cdot 68,5}; \quad \text{откуда}$$

$$\Delta H = \frac{1,358 \cdot 4,576 \cdot 90,7 \cdot 68,5}{22,2} = 1739 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = 7281,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

3.3 ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Примерами таких систем являются кипящая жидкость и насыщенный пар, плавящееся кристаллическое вещество и отвердевающая жидкость, сублимируемое кристаллическое вещество и находящийся с ним в равновесии пар, смесь двух изоморфных модификаций.

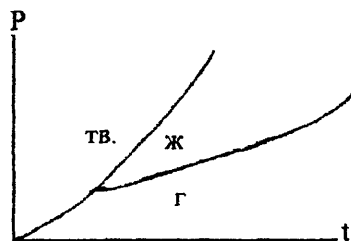


Рис. 3.4 Кривые равновесия твердое тело – жидкость – пар.

Условие равновесного сосуществования двух фаз в однокомпонентной системе выражается уравнением Клапейрона - Клаузиуса:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн}} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H_{\phi_n}}{T_{\phi_n} \Delta V_{\phi_n}}; \quad (\text{III.5})$$

Где $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн}}$ - производная, характеризующая взаимосвязь давления и температуры на кривой равновесия сосуществующих фаз.

V' и S' - объем и энтропия вещества в исходной фазе;

V'' и S'' - объем и энтропия вещества в образующейся фазе;

ΔH_{ϕ_n} - теплота превращения исходной фазы (I) в фазу (II) (теплота плавления, парообразования, сублимации и соответствующих обратных процессов);

P и T - параметры равновесного фазового перехода;

мольное изменение объема при данном превращении.

ΔV - мольное изменение объема при данном превращении.

Все величины ΔH_{ϕ_n} , V' , V'' , S' , S'' относят к 1 моль или к единице массы.

Указанные величины соответственно отвечают:

- 1) для кипения – изменению давления насыщенного пара с температурой, теплоте парообразования и увеличению объема и энтропии при парообразовании;
- 2) для плавления – изменению температуры плавления с давлением $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн}}$, теплоте плавления и изменению объема и энтропии при плавлении;
- 3) для сублимации - зависимости P от T на кривой равновесия кристаллическое тело – пар, теплоте сублимации и увеличению объема и энтропии при сублимации;
- 4) для превращения одной кристаллической модификации в другую – взаимосвязи P и T при равновесии этих фаз, теплоте и изменении объема и энтропии при фазовом превращении.

Уравнение III.5 является уравнением кривых $P = \varphi(T)$, соответствующих двухфазных равновесий. Оно определяет также положение точки пересечения этих кривых, которая отвечает равновесию трех фаз, т.е. тройной точке.

Очевидно, только в этой точке равенство, например, $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пар}}$ является абсолютно точным. На рис. 3.5 показана фазовая диаграмма для CO_2 .

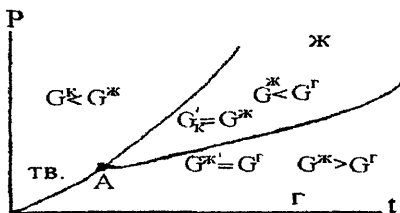


Рис. 3.5 Фазовая диаграмма для CO_2 .

В точке А в равновесии находятся жидкое CO_2 , твердое CO_2 и газообразное CO_2 . Для расчетов при невысоких давлениях уравнение Клапейрона-Клаузиуса упрощают.

Для этого:

- 1) пренебрегают объемом конденсированной фазы (жидкости или кристаллического тела) по сравнению с объемом насыщенного пара;
- 2) считают, что для насыщенного пара справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона. Тогда уравнение Клапейрона-Клаузиуса принимает вид: $PV = RT \quad V = \frac{RT}{P}$;

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (\text{III.6}) \text{ или}$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.7}) \text{ или} \quad \frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (\text{III.8})$$

ΔH - мольная теплота парообразования (конденсации) или сублимации (десублимации).

Это уравнение по смыслу сделанных допущений может применяться только для расчетов процессов парообразования и сублимации и обратных им процессов.

Для расчетов процессов равновесия жидкость – пар можно допустить в первом приближении, что $\Delta H = \text{const}$.

Тогда после интегрирования уравнение (III.8)

$$\frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

$$\text{получим: } \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T} + \text{const} \quad (\text{III.9})$$

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{4,576} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{III.10}).$$

Это уравнение позволяет оценить порядок величины давления пара практически при любой температуре, т.к. график в координатах, $\ln P - \varphi(T)$ дает прямую линию в широком интервале температур (рис. 3.6).

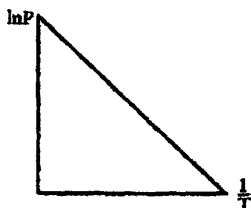


Рис. 3.6 Зависимость $\ln P$ от $\frac{1}{T}$.

Значения $\Delta H_{\text{пар}}$, вычисленные по этим уравнениям, дают несколько завышенные результаты по сравнению с калориметрически найденными значениями.

Для более точных расчетов часто используют также уравнение:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + CT + \dots + \text{const} \quad (\text{III.11})$$

$$\text{И уравнение: } \lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + C \quad (\text{III.12})$$

3.4 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

На рис. 3.7 представлена зависимость давления насыщенного пара при различных температурах: 1 – при t , $^{\circ}\text{C}$; 2 – t_2 , $^{\circ}\text{C}$; 3 – при t_3 , $^{\circ}\text{C}$.

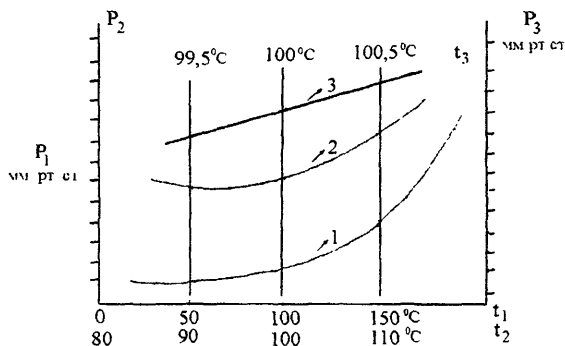


Рис. 3.7 Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

В трех различных масштабах представлена зависимость давления насыщенного пара от температуры. Сужение температурного интервала уменьшает кривизну линий. Наклон кривой 3, отвечающей весьма узкому интервалу температур, практически постоянен.

Уже отмечалось выше, что уравнение (III.9)

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T} + \text{const}$$

позволяет определить давление пара практически при любой температуре.

Из различных формул, приведенных выше, и из графика следует, что с увеличением температуры давление насыщенного пара увеличивается. Давление пара различных веществ при одинаковой температуре значительно отличается друг от друга, но все кривые $P = \varphi(T)$ имеют одинаковый характер. Поэтому, если при определенном методе построения для одного вещества получается прямая линия, то и другие вещества обычно дают примерно прямолинейную $P - T$ зависимость. На этом и основаны методы сравнительного расчета, в которых давление пара данного вещества сопоставляется с давлением пара избранного для сравнения (стандартного) вещества.

Надежность результатов возрастает, если в качестве стандартного выбрано вещество, подобное данному, и если для него зависимость $P = \varphi(T)$ известна с большой точностью и в широком интервале температур.

Пример

Давление пара карбонила никеля при $t_1=0^\circ\text{C}$ равно $P_1=129$ мм.рт.ст., а при $t_2=13^\circ\text{C}$ равно $P_2=224$ мм.рт.ст. Определить зависимость $\lg P$ от T и $t_{\text{н.т.к}}$ (нормальную температуру кипения)

Решение:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B; T_1=273+0=273\text{K}, T_2=273+13=286\text{K},$$

$$\text{тогда } \lg 129 = -\frac{A}{273} + B;$$

$$\lg 224 = -\frac{A}{286} + B;$$

$$\lg 224 - \lg 129 = -\frac{A}{286} + \frac{A}{273};$$

$$2,3502 - 2,1106 = \frac{13A}{286 \cdot 273};$$

$$0,2396 = \frac{13A}{286 \cdot 273}; \quad A = 1439.$$

Определяем константу интегрирования

$$\lg 129 = -\frac{1439}{273} + B; \quad 2,1106 + \frac{1439}{273} = B; \quad B = 7,38.$$

Таким образом искомое уравнение будет

$$\lg P = -\frac{1439}{T} + 7,38.$$

Для определения т.н.к. это уравнение запишется в виде

$$\lg 760 = -\frac{1439}{T} + 7,38; \quad 2,8808 = -\frac{1439}{T} + 7,38$$

$$\text{откуда } T = -\frac{1439}{4,5} = 319,8K \text{ или } 46,8^{\circ}\text{C}.$$

3.5 ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Общее давление – это давление в системе плюс внешнее давление. Рассмотрим сначала вопрос равновесного сосуществования фаз.

Фаза – это совокупность частей гетерогенной системы, разделенных поверхностями раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках.

Более точное определение: фаза – это совокупность тех комплексов, которые обладают одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами. Обозначим фазу буквой Φ .

Компоненты – это те вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесном состоянии. Компоненты – K .

Вариантность системы или число степеней свободы – (f) .

Правило фаз Гиббса или Закон равновесия фаз:

Вариантность системы или число степеней свободы равна числу компонентов (K) минус число фаз (Φ) и плюс число параметров n

$$f = K - \Phi + n; \quad (\text{III.13})$$

где n – число параметров, одинаковых во всех фазах системы (температура, давление в самой системе и внешнее давление и т.д.).

Обычно рассматривают системы, находящиеся под влиянием двух факторов P и T ; для таких систем $n=2$ и правило фаз Гиббса выглядит следующим образом: $f=K-\Phi+2$.

Нас интересует влияние общего давления на давление насыщенного пара, поэтому необходимо учитывать внешнее давление.

Рассмотрим жидкость, находящуюся в равновесии с паром и подвергающуюся изотермическому сжатию.

В уравнении $f=K-\Phi+3$ $n=3$ ($P, T, P_{\text{внешн давл}}$)

$f=1-2+3=2$, т.е. $P=\varphi(T, P_{\text{внешн}})$ и таким образом $P_{\text{внешн}}$ влияет на P . Сжатие производят посредством инертного, т.е. нерастворимого в жидкости, газа.

В этом случае система будет рассматриваться 2-х компонентной. Число фаз $=2$, $n=2$ и $f=2-2+2=2$.

Введение в систему газа, нерастворимого в жидкости, нарушает равновесие, и молекулы жидкости переходят в паровую фазу, при этом возрастает концентрация паров, но эта концентрация будет меньше в результате введения молекул инертного газа.

Увеличение концентрации паров жидкости в сжатом газе может быть только следствием перехода молекул жидкости в паровую фазу. Таким образом с ростом давления на жидкость давление ее пара повышается.

При повышении давления на $dP_{\text{внешн}}$ вновь установившееся равновесие будет характеризоваться равенством:

$$dG^* = dG^r \quad (\text{III.14})$$

или в соответствии с уравнением $dG = -SdT + VdP$ при $T = \text{const}$ ($-SdT = 0$)

$$\text{и } V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.15})$$

$$\text{имеем } V^* dP_{\text{внешн}} = V^r \cdot dP \quad (\text{III.16})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_{\text{внешн}}} \right)_T = \frac{V^*}{V^r} \quad (\text{III.17})$$

При температурах, достаточно далеких от критических, когда $V^r \gg V^*$, (например, для воды $\frac{V^*}{V^r}$ при $p=1$, $t=100^\circ\text{C}$ равно 0,000624), рост P с увеличением $P_{\text{внешн}}$ ничтожен.

Иными словами, давление насыщенного пара в случае небольшого внешнего давления имеет практически то же значение, что и в отсутствии газа над жидкостью и может быть вычислено по уравнению Клапейрона-Клаузиуса.

Если в качестве первого приближения принять, что пар подчиняется законам идеальных газов, и что для пара справедливо уравнение Менделеева-

Клапейрона, то уравнение (III.17) $\left(\frac{\partial P}{\partial P_{\text{внешн}}} \right)_T = \frac{V^*}{V^r}$ примет вид: $V^r = \frac{RT}{P}$, откуда

$$V^* \partial P_{\text{внешн}} = V^r \partial P = \frac{RT}{P} \partial P = RT \partial \ln P;$$

$$V^* \partial P_{\text{внешн}} = RT \partial \ln P, \text{ тогда } \left(\frac{\partial \ln P}{\partial P_{\text{внешн}}} \right)_T = \frac{V^*}{RT} \quad (\text{III.18})$$

Интегрируя это уравнение и предполагая, что $V^* = \text{const}$, получим:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V^*}{RT} [(P_{\text{внешн}})_2 - (P_{\text{внешн}})_1]; \quad (\text{III.19})$$

или

$$\ln \frac{P^1}{P} = \frac{V^{\text{ж}}}{RT} (P^1_{\text{насм}} - 1), \quad (\text{Ш.20}).$$

где P – давление насыщенного пара в отсутствии инертного газа. Необходимо отметить, что даже при не очень высоких давлениях наблюдаются отклонения от этого уравнения. Это объясняется:

- 1) неточностью уравнения Менделеева-Клапейрона (в меньшей степени);
- 2) растворением жидкости в сжатом газе (в большей степени), когда на первый план выступает действие межмолекулярных сил и специфичность инертного газа как растворителя. Поэтому увеличение давления пара зависит от природы инертного газа (вопреки приведенному уравнению).

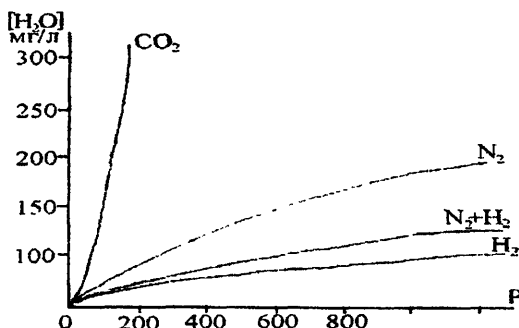


Рис. 3.8 Зависимость концентрации водяных паров в сжатом газе от давления пара

На рисунке 3.8 изображена зависимость концентрации водяных паров в сжатом газе, пропорциональная давлению пара.

Пример

Найти концентрацию паров воды в сжатом газе при $t^0=50^{\circ}\text{C}$ и $P^1_{\text{внешн}}=100$, если в 1л сжатого газа при давлении насыщенного пара содержится 82,94 мг. пара.

Решение:

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{масса пара} \cdot k$, где k – коэффициент пропорциональности

$$k = \ln \frac{P^1}{P} = \frac{V^{\text{ж}}}{RT} (P^1_{\text{насм}} - 1) = \frac{18(100 - 1)}{82,06 \cdot 323,2} = 1,07.$$

Концентрация пара в сжатом газе пропорциональна увеличению его давления. Тогда $[\text{H}_2\text{O}] = 82,94 \cdot 1,07 = 88,7$ мг/л.

3.6 ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА.

Жидкость, находящаяся в виде капель, обладает избытком поверхностной энергии по сравнению с большой массой жидкости, имеющей плоскую поверхность.

Чем меньше радиус кривизны, тем больше избыточная энергия. Эта избыточная энергия проявляется в росте давления пара по мере уменьшения размеров капли жидкости.

Это объясняет укрупнение малых капель и конденсацию пара на частичках пыли.

Рассмотрим переход жидкости от капель к большой массе жидкости. Объем капли равен $nV = 4/3\pi r^3$ (III.21). При изменении массы капли на dn ее радиус изменится на $dr = \frac{Vdn}{4\pi r^2}$ (III.22), где $4\pi r^2$ – поверхность капли,

$$\text{Отсюда } dn = \frac{dr \cdot 4\pi r^2}{V} \quad (\text{III.23}),$$

а поверхность $w=4\pi r^2$ изменится на $dw=8\pi r dr$ (производная от $4\pi r^2$). Обозначим через G и G' мольные энергии Гиббса соответственно в капле и в большой массе жидкости. Тогда $G > G'$ и процесс переноса dn молей жидкости будет связан с изменением энергии Гиббса:

$$(G - G')dn = \delta \cdot dw \quad (\text{III.24})$$

где δ – поверхностное натяжение.

Подставляя в это уравнение значения dn и dw и пересчитывая изменение энергии Гиббса на 1 моль, получим уравнение Томсона:

$$G - G' = \Delta G; \quad \Delta G \cdot \frac{dr \pi r^2}{V} = \delta \cdot 8\pi r dr; \quad \Delta G = 2 \frac{\delta V}{r};$$

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_{\text{над вып. повр.}}}{P} \right) = \frac{2\delta V}{r} \quad (\text{III.25})$$

Если расчет надо вести для выпуклой поверхности, то перед правой частью уравнения ставится знак плюс, а для вогнутой поверхности перед правой частью уравнения ставится знак минус, т.к. давление пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской. Меньшее давление пара вызывает конденсацию в капиллярах при более низких давлениях, чем на открытой поверхности. Это явление капиллярной конденсации. Этим же объясняется гигроскопичность веществ.

Критическое состояние.

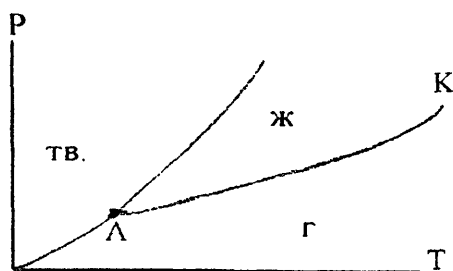


Рис. 3.9 Равновесие жидкость - пар

По мере перемещения по кривой равновесия жидкость – пар в область высоких температур и давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в критической точке оно пропадает (в критической точке К кривая $P=\varphi(T)$ обрывается (рис.3.9).

В отличие от другой любой точки на кривой равновесия жидкость – пар в критической точке все термодинамические свойства сосуществующих фаз становятся тождественными. Так как в этой точке на систему наложено дополнительное ограничение – тождественность свойств жидкости и пара, в ней число степеней свободы $f=0$.

Координаты критической точки определяются уравнениями:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{кр}} = 0 \quad (\text{III.26}) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}, P_{кр}} = 0 \quad (\text{III.27})$$

выражающими условия перегиба критической изотермы (рис. 3.10).

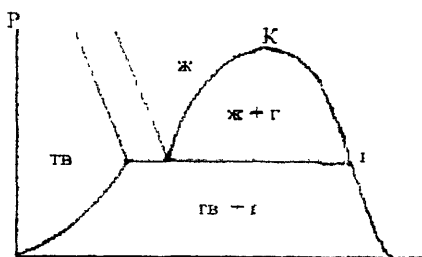


Рис. 3.10 Изотерма $P - V$

Параметры $P_{кр}$ и $T_{кр}$ определяют экспериментально. $V_{кр}$ определяют на основании так называемого правила прямолинейного диаметра.

Если для каждой температуры вычислить полусумму ρ^* и ρ^g и построить график $\frac{1}{2}(\rho^* + \rho^g) = \varphi(T)$, то получится прямая, продолжение которой до $T=T_{кр}$ дает значение $\rho_{кр}$ (рис. 3.11)

$$\rho = \frac{1}{2}(\rho^* + \rho^g) \quad (\text{III.28})$$

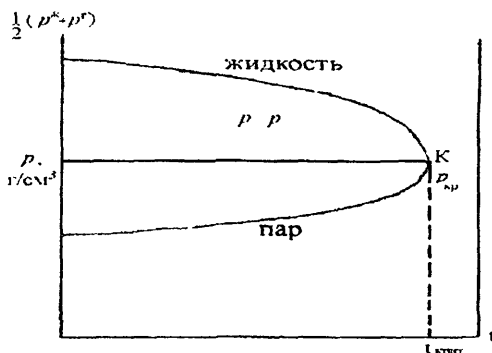


рис. 3.11 Равновесие жидкость – пар

Равновесные кривые жидкость – пар используются для расчетов различных технологических процессов и в частности, процесса разделения воздуха на азот и кислород.

3.7 МЕТОДЫ РАСЧЕТА ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА КОМПОНЕНТА И ТЕПЛОТ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах (уравнение Клапейрона – Клаузиуса).

В системе, состоящей из нескольких фаз чистого вещества, находящихся в равновесии, возможны переходы вещества из одной фазы в другую. Такие переходы называются фазовыми переходами.

Рассмотрим равновесный переход одного моля вещества из одной фазы (1) в другую (2), совершающийся при $P=\text{const}$ и $T=\text{const}$. Тогда соответствующее изменение внутренней энергии системы равно:

$$u_2 - u_1 = T(S_2 - S_1) - P(V_2 - V_1), \quad (\text{III.29})$$

$$\text{откуда } \underbrace{u_2 - TS_2 + PV_2}_{G_2} = \underbrace{u_1 - TS_1 + PV_1}_{G_1}, \quad (\text{III.30})$$

то есть изобарные потенциалы единицы массы чистого вещества в двух фазах, находящихся в равновесии, равны между собой:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP \quad (\text{III.31})$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP \quad (\text{III.32})$$

$$dG_2 - dG_1 = (V_2 - V_1) \cdot dP - (S_2 - S_1) dT \quad (\text{III.33})$$

Изменения P и T здесь были не независимыми, а такими, при которых сохранялось равновесие между фазами 1 и 2. Таким образом, между P и T сохранялась функциональная связь, соответствующая фазовому равновесию. Поэтому, если $G_1 = G_2$ (равновесие при P и T), то $G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$ (равновесие при $(P+dP)$ и $(T+dT)$), т.е. $dG_1 = dG_2$ (III.34)

$$\text{или } dG_2 - dG_1 = 0$$

$$\text{следовательно: } (V_2 - V_1) dP - (S_2 - S_1) dT = 0 \quad (\text{III.35})$$

$$\text{или } \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad (\text{III.36})$$

Так как взаимное превращение фаз рассматривается как равновесное и изотермическое, то

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda}{T} \quad (\text{III.37})$$

где λ - теплота фазового превращения, поглощаемая при переходе 1 моля вещества из фазы 1 в фазу 2;

$(V_2 - V_1)$ - разность мольных объемов двух фаз.

$$\text{Тогда: } \frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2 - V_1)} \quad (\text{III.38})$$

$$\text{Или } \lambda = T \frac{dP}{dT} \cdot (V_2 - V_1) \quad (\text{III.39}) \text{ это для 1 моля вещества}$$

Если отнести все величины к одному грамму вещества, тогда $\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta v}$ или

$$L = T \frac{dP}{dT} (v_2 - v_1), \quad (\text{III.40})$$

$$\text{где } L = \frac{\lambda}{M}; \quad \Delta v = (v_2 - v_1) = \frac{V_2 - V_1}{M}$$

M – молекулярный вес вещества.

Эти уравнения называются уравнением Клапейрона – Клаузиуса и являются общим термодинамическим уравнением, приложимым ко всем фазовым переходам чистых веществ, т.е. к превращениям агрегатных состояний.

Для расчетов при невысоких давлениях уравнение Клапейрона – Клаузиуса упрощается:

- 1) пренебрегают объемом конденсированной фазы (Ж или Т) по сравнению с объемом насыщенного пара;
- 2) считают, что для насыщенного пара справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона.

Тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид:

$$\lambda = Q = \Delta H \quad PV = RT \quad n=1 \quad V = \frac{RT}{P}$$

$$P = \text{const} \quad \lambda = \Delta H = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) = T \frac{dP}{dT} \cdot \frac{RT}{P} \quad (\text{III.41})$$

$$\text{или } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.42})$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (\text{III.43})$$

$$\text{или } \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (\text{III.44})$$

$$\text{После интегрирования имеем } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \quad (\text{III.45})$$

$$\text{или } \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R \cdot 2,303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{III.46})$$

Это при условии, что $\Delta H = \text{const}$.

3.8 Примеры решения задач

Задача 1

Давление пара фосгена при температуре 9,91°C или 283,1°K равно 804,1 мм.рт.ст., а при температуре 1,35°C или 274,5°K равно 578,8 мм.рт.ст. Рассчитать теплоту парообразования.

Решение:

В соответствии с упрощенным уравнением Клапейрона – Клаузиуса (III.46)

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R \cdot 2,303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{2,303 R T_1 T_2} \text{ имеем}$$

$$\lg \frac{804,1}{578,8} = \frac{\Delta H_{\text{пар}} (283,1 - 274,5)}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 283,1 \cdot 274,5}, \text{ откуда}$$

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{0,14278 \cdot 8,314 \cdot 274,5 \cdot 283,1}{8,6} = 24704 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Задача 2.

Изменение температуры плавления дифениламина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ при изменении давления в точке плавления ($t_{\text{пл}}=54^\circ\text{C}$) равно $0,027$ град/атм.

$$\frac{dT}{dP} = 0,027 \text{ град} / \text{атм}.$$

Найти молярную теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ дифениламина, если плавление сопровождается увеличением объема $95,8$ мл/кг.

$$\Delta V = \frac{95,8}{1000} \text{ мл} / \text{г}.$$

Решение:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V}; \quad \Delta H_{\text{пл}} = \frac{dP}{dT} \cdot T_{\text{пл}} \cdot \Delta V;$$

$$T_{\text{пл}} = 273 + 54 = 327^\circ \text{K}.$$

$$\Delta V = \Delta v \cdot M \quad M - \text{молекулярный вес } (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} = 169$$

$$\Delta V = \frac{95,8 \cdot 169}{1000}; \quad \frac{dP}{dT} = \frac{1}{0,027}.$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{1}{0,027} \cdot 327 \cdot \frac{95,8 \cdot 169}{1000} = 196081 \frac{\text{атм} \cdot \text{мл}}{\text{моль}} = \frac{196081 \cdot 1,987}{82,06} = 4748 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = 19879,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Задача 3.

Найти растворимость азота в этиловом спирте при $t=25^\circ\text{C}$ и $P=1$ атм. Давление насыщенного пара азота при $t_1=-157,6^\circ\text{C}$ равняется $P_1=20$ и при $t_2=-148,3^\circ\text{C}$, $P_2=30$.

Решение.

Значения P при 25°C определяется по уравнению Клапейрона-Клаузиуса экстраполяцией $T_1=273-157,6=115,6 \text{ K}$; $T_2=273-148,3=124,9 \text{ K}$.

$$\lg N = \lg \frac{30}{20} \approx \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576} \left[\frac{124,9 - 115,6}{115,6 \cdot 124,9} \right] = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576} \cdot \frac{9,3}{115,6 \cdot 124,9}, \quad \text{откуда}$$

$$\Delta H_{\text{пар}} = \frac{0,1761 \cdot 4,576 \cdot 115,6 \cdot 124,9}{9,3} = 1251 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}.$$

$$\text{Поэтому} \quad \lg \frac{P_{25}}{30} \approx \frac{1251}{4,576} \left(\frac{298 - 124,9}{298 \cdot 124,9} \right) = 273,4 \cdot \frac{173,1}{298 \cdot 124,9} = 1,271$$

$$\lg P_{25} - \lg 30 = 1,271 \quad \lg P_{25} = 1,477 + 1,271 = 2,748 \quad P_{25} = 560 \text{ мм.рт.ст.}$$

Теперь по закону Рауля находим растворимость азота

$$N = \frac{P}{P_{25}} = 0,0017 \text{ мольн.доли}$$

Задача 4.

100 нм^3 газ. смеси, состоящей из $28\% \text{ CO}_2$; $0,2\% \text{ H}_2\text{S}$; $4,0\% \text{ CO}$; $50,8\% \text{ N}_2$ и $17\% \text{ N}_2$, подается в скруббер для отмывки от CO_2 . Вода, поступающая в

скруббер, имеет температуру 15°C, промывка ведется при P=20 атм. Определить теоретический расход воды, количество и состав очищенного газа, если после промывки остается 0,6% CO₂. Растворимость $\left(\frac{\text{объем в}}{\text{на 100 объем воды}}\right)$: CO₂ – 1,019; H₂S – 2,913; CO – 0,02543; H₂ – 0,01883; N₂ – 0,01682 (P – 1 атм).

Решение:

1. Определяем количество CO₂, подлежащих поглощению

Поглощается CO₂ – x м³

Остается CO₂ – (28-x) м³

Остается газа – (100-x) м³

Тогда $\frac{28-x}{100-x} \cdot 100 = 0,6$; откуда x=27,57 м³ CO₂

2. Определяем парциальное давление CO₂

$$P_{CO_2} = P \cdot \frac{28}{100} = 20 \cdot 0,28 = 5,6 \text{ атм.}$$

3. Растворимость CO₂: $5,6 \cdot 1,019 = 5,7064 \frac{\text{нм}^3}{\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}}$

4. Расход воды: на 1 м³ H₂O – 5,7064 нм³ CO₂
x H₂O – 27,57 нм³ CO₂

$$\text{откуда } x_{H_2O} = \frac{27,57}{5,7064} = 4,83 \text{ м}^3$$

5. В этом количестве воды может раствориться

CO₂=27,57 нм³; H₂S=2,913·4,83·20·0,002=0,56 нм³

CO=0,02543·4,83·20·0,04=0,1 нм³; H₂=0,01883·4,83·20·0,508=0,92 нм³;

N₂=0,01682·4,83·20·0,17=0,28.

Всего растворится 29,43 нм³. Следовательно весь H₂S растворится (его всего 0,2 нм³, а в 4,83 м³ H₂O может раствориться 0,56 нм³ H₂S).

6. Газ, покидающий скруббер, будет состоять из:

28-27,57=0,43 нм³ CO₂

4-0,1=3,9 нм³ CO

50,8-0,92=49,88 нм³ H₂

17,0-0,28=16,72 нм³ N₂

70,93 нм³

$$\text{или } \frac{0,43}{70,93} \cdot 100 = 0,6 \% \text{ CO}_2$$

$$\frac{3,9}{70,93} \cdot 100 = 5,5 \% \text{ CO}$$

$$\frac{49,88}{70,93} \cdot 100 = 70,3 \% \text{ H}_2$$

$$\frac{16,72}{70,93} \cdot 100 = 23,6 \% \text{ N}_2$$

100%

Задача 5.

Для раствора, содержащего 2,2048 г AlI_3 и 30,98 г AlBr_3 , понижение температуры отвердевания оказалось равным $4,37^\circ$.

Определить концентрацию раствора CBr_4 в AlBr_3 , если для него $T-T^0=5,07$.

Решение:

$$T-T^0=\Delta T=k \cdot c; \Delta T=4,37^\circ; C = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}} = \frac{\frac{2,2048}{408}}{\frac{30,98}{1000}} = 0,1744$$

$$\Delta T=k \cdot c; k=\frac{\Delta T}{C} = \frac{4,37}{0,1744} = 25.$$

Тогда для растворов CBr_4 в AlBr_3 можно записать:

$$\Delta T = k \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{1000}}; 5,07=25 \cdot \frac{\frac{331,6}{g_1}}{1000};$$

где 331,6 – мол. вес CBr_4 .

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{5,07 \cdot 331,6}{1000 \cdot 25} = 0,0672 \frac{\text{моль}}{\text{на } 100 \text{ г растворителя}}$$

Глава IV. РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИАГРАММ РАСТВОРИМОСТИ ДВУХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

При любых взаимодействиях система стремится к равновесному состоянию, и чем дальше её состояние от равновесного, тем с большей скоростью идут превращения. Поэтому для решения технологических вопросов особенно важно знать условия равновесия системы.

Зависимость между составом, состоянием и свойствами системы наиболее ярко выражаются с помощью физико-химических диаграмм, к числу которых относятся диаграммы фазовых превращений. Особенно часто пользуются этими диаграммами для решения вопросов, связанных с растворением и кристаллизацией солей из водных растворов. Выбор рациональных методов переработки сложных солевых систем значительно облегчается при использовании равновесных диаграмм растворимости.

Согласно правилу фаз Гиббса, сумма числа фаз Φ и термодинамических степеней свободы $\underline{C}$ системы при равновесии равна числу независимых компонентов K системы плюс 2.

$$\Phi + C = K + 2$$

В водных солевых системах могут присутствовать лишь одна жидкая (водный раствор) и одна газовая фазы (водяной пар или его смесь с воздухом). Твердых же фаз может быть несколько (лед, безводные соли, кристаллогидраты).

Независимыми компонентами называются индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной системы.

По числу независимых компонентов система может быть одно-, двух-, трех-, четырехкомпонентной и т.д. Однокомпонентная система – вода при невысоких температурах; двухкомпонентная система – вода и простая соль; трехкомпонентные системы – вода и две соли, имеющие общий ион (например: $KCl - NaCl - H_2O$), три соли без воды с одним общим ионом или две соли с различными ионами без воды; четырехкомпонентные системы – вода и три соли, имеющие общий ион, или вода и две соли, не имеющие общего иона.

Число независимых компонентов любой системы равно разности между числом её составных частей и числом возможных реакций между ними. Так, в системе $KNO_3 - NaCl - H_2O$ число составных частей равно пяти (4 соли и вода), а возможная реакция одна $KNO_3 + NaCl \leftrightarrow KCl + NaNO_3$, следовательно, $K = 5 - 1 = 4$ (система четырехкомпонентная). Число компонентов водной солевой системы можно также определить как сумму разных ионов. Так, в рассматриваемой системе $KNO_3 - NaCl - H_2O$ четыре разных иона (K^+ , Na^+ , NO_3^- , Cl^-), следовательно, система четырехкомпонентная; или в системе $NaCl - H_2O$ два разных иона (Na^+ и Cl^-), следовательно, система двух компонентная, $NaCl - KCl - H_2O$ три разных иона (K^+ , Na^+ , Cl^-), следовательно, система трехкомпонентная.

Правило фаз дает возможность определить для каждой системы соотношение между числом компонентов и числом фаз. Для решения производственных вопросов этого недостаточно. Необходимо иметь также и количественную характеристику системы и её фаз. Такая характеристика зависит от условий, определяющих состояние системы, и может быть получена путем анализа физико-химических диаграмм состояния. Независимыми термодинамическими параметрами, определяющими состояние однокомпонентной системы, являются температура и давление. Для системы с двумя и более компонентами к независимым переменным относятся также и концентрации компонентов. Эти независимые переменные, которые называются степенями свободы системы, в известных пределах могут изменяться произвольно, не вызывая изменения числа фаз системы и их качественного состава.

Число степеней свободы физико-химической системы называется её вариантностью. Система, у которой число степеней свободы равно нулю, является безвариантной, система с двумя степенями свободы – двухвариантной и т. д.

4.1 Двухкомпонентные системы

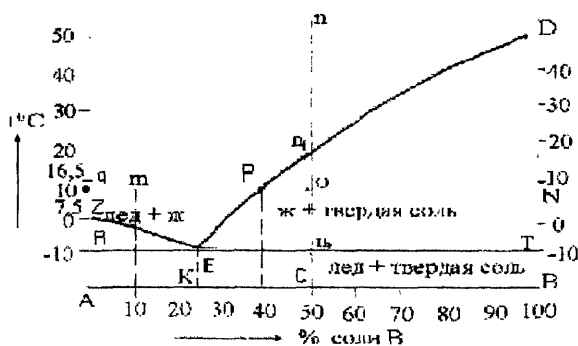
Если соль кристаллизуется в безводной форме, то диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 4.1а (при $P = \text{const}$ - изобарная диаграмма). Такую диаграмму называют политермической диаграммой растворимости, так как она выражает зависимость растворимости (кристаллизации) соли от температуры. Точки Z и D означают температуры плавления льда и соли.

Линии ZE, DE – линии насыщения раствора льдом и солью; область RZE – область кристаллизации льда из насыщенных льдом растворов; область DET – область кристаллизации соли из насыщенных ею растворов; в точке E – раствор насыщен льдом и солью (эвтектический раствор); ниже линии RT, соответствующей эвтектической температуре, жидкой фазы нет, имеется смесь двух твердых фаз, (лед + соль); точка K – определяет эвтектический состав раствора. Выше области ZED существуют ненасыщенные растворы.

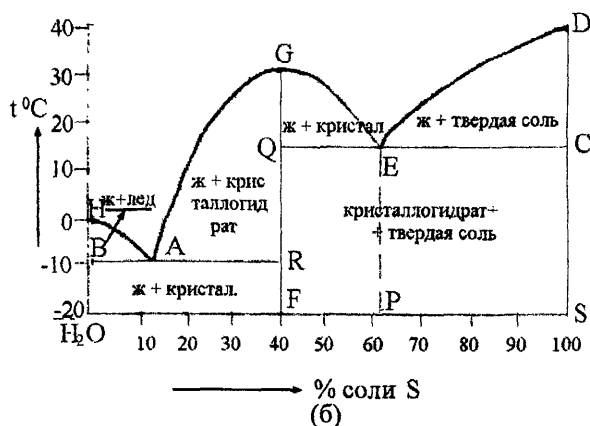
Если соль кристаллизуется в виде кристаллогидрата, то на кривой растворимости появляются характерные изломы (рис. 4.1б). Если кристаллогидрат устойчив при любой температуре, то систему можно рассматривать как бы состоящей из двух систем: вода – кристаллогидрат и кристаллогидрат – безводная соль, соприкасающиеся в точке максимума, соответствующего составу кристаллогидрата.

Точки H, G, D на этой диаграмме означают температуры плавления, соответственно, льда, кристаллогидрата и соли. Линии HA – линия насыщения раствора льдом; линия AGE – линии насыщения раствора кристаллогидратом, состава точки G; линия DE – линия насыщения раствора солью; область BHA – область кристаллизации льда из насыщенных льдом растворов; области AGR и GQE – области кристаллизации кристаллогидрата из насыщенных растворов; область DEC – область кристаллизации соли из насыщенных её растворов; в точке A раствор насыщен льдом и кристаллогидратом (эвтекти-

ческий раствор); ниже линии BR, соответствующей эвтектической температуре, жидкой фазы нет, имеется смесь двух твердых фаз (лед и кристаллогидрат); в точке E раствор насыщен кристаллогидратом и солью; ниже линии QC, соответствующей второй эвтектической температуре, жидкой фазы нет, имеется смесь двух твердых фаз (кристаллогидрат и соль). Выше области HAGED существуют ненасыщенные растворы.



(а)



(б)

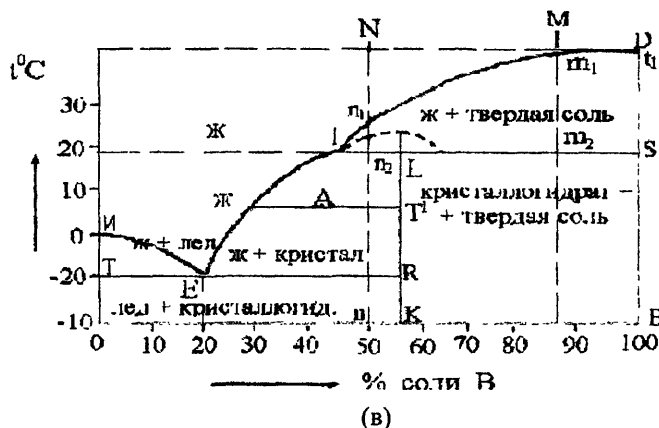


Рис. 4.1 Диаграмма растворимости системы “соль - вода”, когда соль не образует кристаллогидрат (а), образует устойчивый кристаллогидрат (б), образует неустойчивый кристаллогидрат (в).

Если кристаллогидрат неустойчив и разрушается раньше достижения максимума, диаграмма приобретает вид, указанный на рис. 4.1в, где вместо максимума возникает перегиб. Составу кристаллогидрата соответствует точка К, не совпадающая с составом J. Точка J является точкой перехода одной кристаллической формы в другую (кристаллогидратной в безводную), точкой плавления кристаллогидрата. При температуре выше точки перехода кристаллогидрат существовать не может.

Равновесие между раствором и кристаллогидратом характеризуется линией EJ; IE – линия насыщения раствора льдом; JD – линия насыщения раствора безводной солью; область ITE – область кристаллизации льда; область EJLR – область кристаллизации кристаллогидрата; область JDS – область кристаллизации безводной соли; ниже линии TR жидкой фазы нет, имеется смесь двух твердых фаз (лёд и кристаллогидрат); ниже линии LS (в области LSBK) также нет жидкой фазы, имеется смесь двух твердых фаз (кристаллогидрат и соль).

Проследим, как происходит кристаллизация твердой фазы из различных систем рис. 4.1

На рисунке 4.1а показана фигуративная точка п системы состава 50%A и 50%B. Точка лежит в области ненасыщенных растворов при $t = 50^{\circ}\text{C}$. Охлаждение системы пойдет по вертикальной линии p_c . В точке n_1 ($t = 17^{\circ}\text{C}$) раствор становится насыщенным солью В. При дальнейшем охлаждении из раствора выпадают кристаллы чистой соли В. Этот процесс будет продолжаться

вплоть до температуры -10°C (точка n_2), до полного высыхания раствора. Ниже точки n_2 жидкой фазы нет, существует только твердая фаза.

Кристаллизация твердой фазы из раствора происходит не только при охлаждении раствора, но и при изотермическом испарении, при котором за счет испарения воды концентрация раствора повышается, раствор становится насыщенным и перенасыщенным и из последнего выпадают кристаллы. Так на рис. 4.1а показана фигуративная точка m системы, составом 10%B и 90%A. Точка лежит в области ненасыщенных растворов при $t=8^{\circ}\text{C}$. При изотермическом испарении раствора состав раствора изменяется по горизонтальной линии mN . В точке P раствор становится насыщенным, состав раствора определяется точкой P (40%B и 60%A). При дальнейшем испарении из раствора выпадают кристаллы чистой соли B вплоть до точки N , где раствор полностью высыхает.

При охлаждении раствора состава M (рис. 4.1в) до температуры t_1 раствор становится насыщенным солью B (точка m_1), при дальнейшем охлаждении до t_2 состав раствора изменяется по линии m_1J , кристаллизующаяся твердая фаза – соль B . В точке m_2 раствор становится насыщенным и кристаллогидратом, и последний начнет выделяться в твердую фазу. При кристаллизации кристаллогидрата состав раствора не меняется за счет того, что кристаллизация кристаллогидрата сопровождается растворением ранее выделившейся безводной соли, т.е. происходит ее гидратация, переход безводной соли в кристаллогидрат. Это происходит вследствие того, что в кристаллогидрате меньше воды, чем в растворе, изображаемом точкой J .

Гидратация сопровождается выделением тепла, которое компенсирует отнимаемое при охлаждении тепло, поэтому система в точке m_2 не будет менять некоторое время температуру. Процесс гидратации заканчивается скорее, чем растворяется вся соль, так как воды не хватает для гидратации всей соли (точка m_2 расположена правее точки K). поэтому в точке m_2 находится смесь кристаллогидрата и безводной соли.

При охлаждении раствора состава N (рис. 4.1в) в точке p_1 он становится насыщенным безводной солью B , и при дальнейшем охлаждении системы от точки p_1 до p_2 будет кристаллизоваться эта соль. При этом состав раствора будет изменяться по линии p_1J . В точке p_2 вся твердая безводная соль растворится и перейдет в кристаллогидрат. В этой же точке p_2 помимо кристаллогидрата будет раствор состава J . J – это перитектическая точка, в ней кристаллизуется соль. Отношение соль : вода в точке не соответствует отношению соль : вода в растворе, характеризуемому этой точкой. Дальнейшее охлаждение системы ведет к кристаллизации новых порций кристаллогидрата. Состав раствора будет при этом меняться по кривой JE . В точке E весь раствор вымерзает в смесь кристаллогидрата и льда.

4.1.1 Расчеты с применением правила соединительной прямой и правила рычага

Расчеты различных процессов с помощью физико-химических диаграмм состояния основаны на двух важных свойствах, выражающихся правилом соединительной прямой и правилом рычага.

Согласно правилу соединительной прямой фигуративная точка системы и фигуративные точки двух любых составных её частей, образующих эту систему, лежат на одной прямой. Например, на рис. 4.1в система, характеризующаяся фигуративной точкой А, состоит из двух составных частей: раствора, насыщенного кристаллогидратом, состава Ж и твердой фазы (кристаллогидрата) состава Т¹. Эти точки лежат на одной прямой ЖТ¹. Согласно этому правилу, по заданной фигуративной точке системы, имея состав твердой фазы, можно определить состав жидкой фазы и наоборот.

Правило рычага определяет количественное соотношение между составными частями системы. Согласно этому правилу количества двух составных частей, образующих систему, обратно пропорциональны длинам отрезков, заключенных между фигуративными точками этих составных частей и фигуративной точкой системы. Например, для системы А (рис. 4.1в) согласно этому правилу

$$\frac{\text{масса раствора (Ж)}}{\text{масса твердой фазы (Т}^1\text{)}} = \frac{АТ^1}{ЖА}$$

Зная общую массу системы и измерив длины отрезков АТ¹ и ЖА, можно определить массу жидкой и твердой фаз в точке А.

4.1.2 Расчеты по неизменному компоненту

Если при кристаллизации системы содержание какого-либо компонента в жидкой фазе остается постоянным, то для расчета количества выделившегося осадка можно использовать метод расчета по неизменному (невыпадающему в осадок) компоненту. Для этого в заданной фигуративной точке системы определяют состав жидкой и твердой фаз, используя правило соединительной прямой, затем записывают следующее соотношение:

$$\frac{C_{\text{н}}}{C_{\text{из}}} = \frac{G_{\text{н}}}{G_{\text{из}}},$$

где $C_{\text{н}}$ — концентрация неизменного компонента в растворе, соответствующем данной точке, %;

$C_{\text{из}}$ — концентрация изменяющегося компонента в этом же растворе, %;

$G_{\text{н}}$ — масса неизменного компонента в исходном растворе, кг;

$G_{\text{из}}$ — масса изменяющегося компонента, кг.

Определив $G_{\text{из}}$ и вычитая его из исходной массы изменяющегося компонента, находят массу этого компонента, выделившегося в твердую фазу при кристаллизации.

Например, имеется 100 кг раствора состава точки п (50%A; 50%B) при $t=50^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.1а) определить массу осадка, выделившегося при охлаждении этого раствора до 8°C .

Для решения этой задачи проведем вертикальную линию из точки п до точки, соответствующей температуре 8°C (точка 0). Так как эта точка лежит в области кристаллизации соли В, то состав твердой фазы определится точкой пересечения линии q0 с линией ВД (точка N), а состав насыщенного раствора определится точкой пересечения линии q0 с линией насыщения ЕД (точка Р). Следовательно, в системе, соответствующей фигуративной точке 0, имеется насыщенный раствор состава точка Р (60%A, 40%B) и осадок чистой соли В (точка N). Неизменным компонентом в этом процессе является компонент А. В исходном растворе (точка N) 50%A и 50%B, следовательно, компонента А в исходной системе $100 \times 0.5 = 50 \text{ кг}$, а компонента В – $100 - 50 = 50 \text{ кг}$.

Составим пропорцию для точки Р:

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{C_A}{C_B}; \quad \frac{50}{B} = \frac{60}{40}, \quad \text{где:}$$

G_A – масса компонента А в исходном растворе, кг;

G_B – масса компонента В в исходном растворе, кг;

C_A и C_B – соответственно концентрации компонента А и В в точке Р.

Решая это уравнение, находим $G_B = 33,3 \text{ кг}$.

Следовательно, выделилось в осадок при охлаждении раствора до 8°C $50 - 33,3 = 16,7 \text{ кг}$ соли В.

Проверим расчет по правилу рычага, составляя для точки 0 следующее соотношение:

$$\frac{\text{масса осадка}}{\text{масса раствора}} = \frac{\text{отрезок } PO}{\text{отрезок } ON}; \quad \frac{y}{100 - y} = \frac{10}{50}, \quad \text{где}$$

y – масса осадка соли В, кг;

$(100 - y)$ – масса раствора, кг.

Решая это уравнение, находим $y = 16,7 \text{ кг}$.

4.1.3 Расчеты по уравнениям материального баланса кристаллизации

Если при кристаллизации системы в жидкой фазе отсутствует неизменный компонент (т. е. из водно-солевой системы кристаллизуется кристаллогидрат), то применяются методы количественных расчетов по диаграммам растворимости, основанные на составлении уравнений материального баланса. Например, при кристаллизации в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.2) при температурах ниже 0°C и концентрации насыщенного раствора выше 24% NaCl в осадок из раствора выпадает кристаллогидрат $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т.е. выпадает из раствора и NaCl и H_2O), неизменного компонента нет. Для выполнения количественных расчетов в таком случае составляется материальный баланс.

В процессе кристаллизации NaCl и H_2O распределяются между твердой и жидкой фазами в соответствии со следующими уравнениями:

$$G_{\text{NaCl}} = \frac{m \cdot C_{\text{NaCl}}}{100} + x; \quad G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{100} + y; \quad \text{где}$$

G_{NaCl} - масса NaCl в исходном растворе, кг;

$G_{\text{H}_2\text{O}}$ - масса H_2O в исходном растворе, кг;

m - масса насыщенного раствора в момент окончания кристаллизации в заданной точке на диаграмме, кг;

C_{NaCl} и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ - концентрации NaCl и H_2O , соответственно, в насыщенном растворе, %;

x - масса NaCl в осадке, кг;

y - масса H_2O в осадке, кг.

Так как осадок состоит из кристаллов $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, то можно составить следующее соотношение:

$$\frac{x}{y} = \frac{\text{NaCl}}{2\text{H}_2\text{O}} = \frac{58,5}{2 \cdot 18}, \quad \text{где}$$

58,5 и 18, соответственно, молярные массы NaCl и H_2O .

Решая эти уравнения, находим массы осадка и оставшегося раствора.

4.1.4 Примеры расчетов

Пример 1.

Сколько и в каком состоянии выделится NaCl при охлаждении 400 кг раствора, содержащего 27% NaCl , от 100°C до -15°C .

Для решения задачи воспользуемся диаграммой растворимости NaCl в воде (табл.4.1).

Таблица 4.1 Растворимость в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

№ п\п	$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация насыщенного раствора NaCl , %	Равновесная твердая фаза
1	-21,2	24,42	Лед + $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (эвтектическая точка)
2	-14	24,41	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	-6	25,48	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	0	26,28	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	+0,15	26,3 (точка J)	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
6	10	26,32	NaCl
7	20	26,39	NaCl
8	40	26,68	NaCl
9	80	27,55	NaCl
10	100	28,15	NaCl

На основании этих данных строят диаграмму растворимости (рис. 4.2). На диаграмму наносим фигуративную точку заданной системы (точка m_1). По условию задачи идет охлаждение систем от 100 до -15°C , поэтому проводим вертикальную линию от 100 до -15°C . При 60°C согласно диаграммы начинает кристаллизоваться NaCl . Содержание воды в системе по условию задачи $100-27=73\%$ или $400-0,73=292\text{кг}$. Это количество воды остается в системе постоянным вплоть до $t=0,15^\circ\text{C}$.

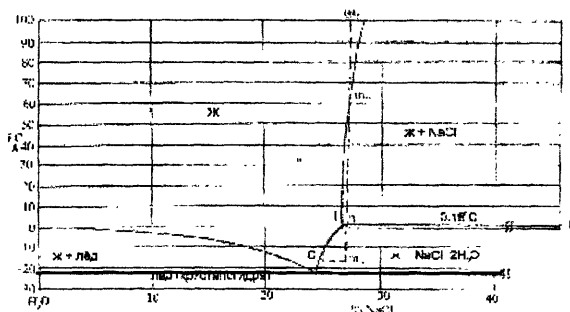


Рис. 4.2 Диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

Для определения массы выделившегося NaCl при охлаждении раствора до $0,15^\circ\text{C}$ (точка n) воспользуемся методом расчета с использованием неизменного компонента. Состав раствора в точке J , соответствующего системе n : $26,3\% \text{ NaCl}$; $73,7\% \text{ H}_2\text{O}$. Для этой точки можно записать соотношение:

$$\frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{NaCl}}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NaCl}}}; \quad \frac{292}{X} = \frac{73,7}{26,3},$$

откуда масса NaCl в жидкой фазе при $t=0,15^\circ\text{C}$ $X=104,2\text{кг}$. В исходном растворе содержится $400-0,27=108\text{кг}$ NaCl . Следовательно, в точке n выкристаллизовалось $108-104,2=3,8\text{кг}$ NaCl .

Эту же задачу решим, используя правило рычага. Тогда в точке n соотношение фаз будет:

$$\frac{\text{масса твердой фазы}}{\text{масса раствора}} = \frac{Jn}{nK}; \quad \frac{27-26,3}{100-27} = \frac{X}{400-X},$$

где X – количество твердой фазы;

$(400-X)$ – количество раствора.

Решая это уравнение, находим $X=3,8\text{кг}$.

Измерять отрезки в данном случае необязательно, достаточно было изобразить данные отрезки разностью значений точек на осях координат.

При измерении точность будет зависеть от точности построения диаграммы.

В точке n начинает осаждаться кристаллогидрат $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Неизменно-го компонента в этом случае нет, так как вода уходит в кристаллогидрат. В

этом случае задачу можно решить составлением материального баланса в точке п.

Обозначим: m – масса жидкой фазы (точка J), кг;

x – масса NaCl в твердой фазе, кг;

y – масса H_2O в твердой фазе, кг.

Составим материальный баланс по NaCl и H_2O .

NaCl: $108\text{кг} = 0,263 m + X$

H_2O : $292\text{кг} = 0,737 m + Y$

Получили два уравнения с тремя неизвестными (m , x , y). Третье уравнение имеет вид:

$$\frac{X}{Y} = \frac{58,5}{2 \cdot 18},$$

где 58,5 – молярная масса NaCl;

18 – молярная масса H_2O .

Решая эти уравнения, находим: $m = 392,15\text{кг}$; $X = 4,85\text{кг}$; $Y = 3\text{кг}$.

Следовательно, в момент завершения превращения NaCl в $NaCl \cdot 2H_2O$, выделилось кристаллогидрата $NaCl \cdot 2H_2O$ $4,85+3=7,85\text{кг}$ и осталось $392,15\text{кг}$ насыщенного раствора.

При дальнейшем охлаждении системы до -15°C (точка m_3) имеем в твердой фазе кристаллогидрат $NaCl \cdot 2H_2O$, а в жидкой фазе насыщенный раствор (точка C), содержащий 24,4% NaCl и 75,6% H_2O . Неизменного компонента нет. Поэтому задачу решаем составлением материального баланса системы (точка m_3)

NaCl: $108 = 0,244m + X$; H_2O : $298 = 0,756 + Y$,

где X , Y – массы NaCl и H_2O , соответственно, в твердой фазе.

Третье уравнение составим, исходя из состава кристаллогидрата

$X : Y = 58,5 : 2 \cdot 18$,

где 58,5 и 18 – молярные массы NaCl и H_2O , соответственно.

Решая эти уравнения, находим: $m = 372,27\text{кг}$; $X = 17,17\text{кг}$; $Y = 10,56\text{кг}$. Таким образом, при охлаждении раствора со 100 до -15°C выкристаллизовалось $17,17 + 10,56 = 27,73\text{кг}$ осадка $NaCl \cdot 2H_2O$ и осталось насыщенного раствора $372,27\text{кг}$.

Пример 2.

Определить массу воды, которую следует испарить при 80°C из 160кг 20%-ного раствора нитрата калия до начала выделения его в твердую фазу. Диаграмму растворимости построить по данным таблицы 4.2.

Таблица 4.2 Растворимость в системе $KNO_3 - H_2O$

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав жидкой фазы		Равновесная твердая фаза
	KNO_3	H_2O	
0	0	100	Лед
-2,9	10	90	Лед + KNO_3
20	24	76	KNO_3
56	50	50	KNO_3
100	70,9	29,1	KNO_3

По данным табл. 4.2 строим диаграмму (рис. 4.3). Исходной системе (20% KNO_3 , 80°C) соответствует точка N_1 . Изотермическое испарение воды отражается на графике отрезком N_1 - N_2 - B_2 . Испарение на участке N_1 - N_2 происходит из ненасыщенного раствора и приводит к концентрированию его. При достижении системой состава, соответствующего точке N_2 , раствор насыщается нитратом калия, и дальнейшее удаление воды повлечет кристаллизацию соли. Задачу можно решить тремя методами.

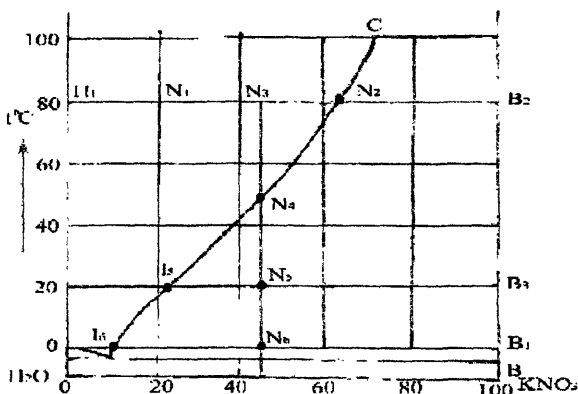


Рис. 4.3 Диаграмма растворимости системы KNO_3 - H_2O

Решение методом составления уравнений материального баланса

В процессе испарения воды из системы (точка N_1) масса ее в целом не меняется: до испарения - это ненасыщенный раствор ($160 \cdot 0,2 = 32 \text{ кг } \text{KNO}_3$ и $160 \cdot 0,8 = 128 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$); после испарения она состоит из насыщенного раствора (точка N_2) массой Y кг и испаренной воды (точка H_1) массой X кг. Состав насыщенного раствора, найденный по диаграмме растворимости, (точка N_2): 62,8% KNO_3 и 37,2% H_2O .

Уравнение материального баланса системы в целом

$$160 = X + Y$$

$$\text{Для } \text{KNO}_3: 160 \cdot 0,2 = 0,628 \cdot Y,$$

$$\text{для } \text{H}_2\text{O}: 160 \cdot 0,8 = 0,372 \cdot Y + X$$

Решая любые два из этих уравнений, определим значение X и Y :

$$X = 109 \text{ кг}$$

$$Y = 51 \text{ кг}.$$

Решение с использованием неизменного компонента

При изотермическом испарении воды из системы (точка N_1) на участке N_1 - N_2 масса KNO_3 не претерпевает изменений, полностью (32 кг) остается в растворе, принимаем его за «неизменный компонент». В насыщенном растворе эти 32 кг составляют 62,8 %, составляем пропорцию

$$\frac{G_{KNO_3}}{G_{H_2O}} = \frac{C_{KNO_3}}{C_{H_2O}}; \quad \frac{32}{G_{H_2O}} = \frac{62.8}{37.2};$$

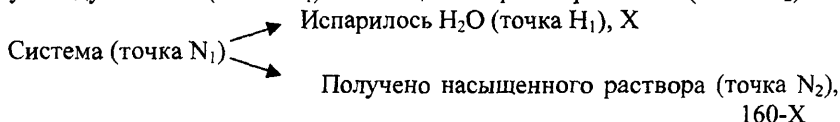
Масса воды в этом растворе составит:

$$G_{H_2O} = \frac{37.2 \cdot 32}{62.8} = 19 \text{ кг}$$

Тогда масса воды, испаренной из раствора на участке $N_1 - N_2$, составит :
 $128 - 19 = 109 \text{ кг}$

Решение с использованием «правила рычага»

К моменту насыщения раствора нитратом калия система (точка N_1) из гомогенного состояния перешла в гетерогенное, то есть распалась на испаренную воду состава (точка H_1) и насыщенный раствор состава (точка N_2).



Согласно «правилу рычага» $\frac{X}{160 - X} = \frac{N_1 N_2}{N_1 H_1}$

$$\frac{X}{160 - X} = \frac{42.8}{20}; \quad X = 109 \text{ кг.}$$

Пример 3.

Определить выход нитрата калия в твердую фазу при охлаждении 200 кг раствора концентрацией 45% KNO_3 от 80°C до 20°C . Во сколько раз изменится масса осадка при снижении температуры кристаллизации до 0°C .

Исходной системе соответствует точка N_3 (рис. 4.3) – это ненасыщенный раствор. При охлаждении этого раствора до температуры, соответствующей насыщению (точка N_4), начинается кристаллизация соли и продолжится при дальнейшем понижении температуры. При температуре 20°C , раствор насыщенный KNO_3 (L_5), содержит 24% H_2O и 76% H_2O , составу твердой фазы соответствует точка B_3 . При 0°C насыщенный раствор (L_6) содержит 12% KNO_3 и 88% H_2O , твердой фазе соответствует точка B_1 . Решение задачи сводится к определению масс KNO_3 , выпавших в осадок (твердую фазу) при охлаждении до 20°C и до 0°C и сравнению их. Решить задачу можно любым из трех методов.

Решение с использованием «неизменного компонента»

«Неизменным компонентом» является вода. Для системы при 20°C составим пропорцию, приняв массу кристаллизующейся соли за « X_1 », тогда масса KNO_3 в растворе $(200 \cdot 0.45 - X_1)$:

в точке L_5 : $\frac{G_{H_2O}}{G_{KNO_3}} = \frac{C_{H_2O}}{C_{KNO_3}}; \quad \frac{200 \cdot 0.55}{(200 \cdot 0.45 - X_1)} = \frac{76}{24}; \quad X_1 = 55,3 \text{ кг.}$

Для системы при 0°C , приняв массу кристаллизующейся соли за X_2 , составляем пропорцию:

$$\text{в точке } L_6: \frac{G_{H_2O}}{G_{KNO_3}} = \frac{C_{H_2O}}{C_{KNO_3}}; \quad \frac{200 \cdot 0.55}{(200 \cdot 0.45 - X_2)} = \frac{88}{12}; \quad X_2 = 75 \text{ кг.}$$

Масса осадка при снижении температуры кристаллизации от 20 до 0°C увеличилась в $75/55,3 = 1,36$ раза.

Пример 4.

Из 500 кг раствора, содержащего 140 кг Na_2SO_4 и 360 кг H_2O и имеющего температуру 50°C , необходимо выделить глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Выбрать способ получения и определить массу получающейся соли. Для решения задачи представлены данные по растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Содержание Na_2SO_4 в жидкой фазе, %	Равновесная твердая фаза	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Содержание Na_2SO_4 в жидкой фазе, %	Равновесная твердая фаза
$0,0$	$0,0$	Лед	20	$16,1$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$-1,2$	$4,0$	Лед + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	30	$29,0$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$0,0$	$4,3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40	$32,6$	Na_2SO_4
$10,0$	$8,35$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	50	$31,8$	Na_2SO_4

Для решения задачи и построения диаграммы растворимости необходимо определить состав $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Содержание Na_2SO_4 в этой соли составляет

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 = \frac{142 \cdot 100}{322} = 44.1\%$$

По данным таблицы 4.3 строим диаграмму растворимости, ограничиваем на диаграмме область кристаллизации глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Определяем состав исходного раствора и наносим точку состава на диаграмму (точка K).

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 : \frac{140 \cdot 100}{500} = 28\%$$

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{360 \cdot 100}{500} = 72\%.$$

Выделить из раствора соль в осадок можно выпариванием воды или охлаждением раствора. В данном случае при изотермическом испарении воды из раствора в осадок будет выделяться Na_2SO_4 безводный (см. рис. 4.4), поэтому необходимо вести процесс кристаллизации путем охлаждения раствора.

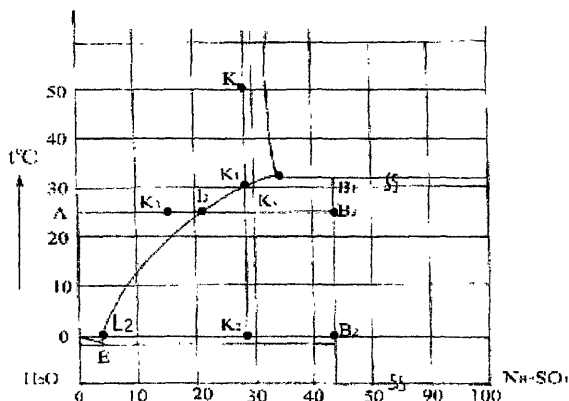


Рис. 4.4 Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

При охлаждении раствора состава точка К от 50°C до 30°C (точка пересечения рабочей линии раствора и линии насыщения J_1E) он становится насыщенным глауберовой солью, при дальнейшем понижении температуры кристаллизуется соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, составу которой соответствуют, в зависимости от температуры, точки на линии B_1B_2 . Состав раствора изменяется, оставаясь на линии насыщения J_1E , при температурах, соответствующих температуре системы. Для более полного выделения соли в осадок конечной температурой охлаждения примем -1°C . При более низкой температуре начнет выпадать в осадок и лед. Системе при температуре -1°C соответствуют насыщенный раствор « L_2 » (4% Na_2SO_4) и твердая фаза « B_2 » (44,1% Na_2SO_4).

Решение методом составления материального баланса

Исходная система – это раствор в точке «К», а конечная система в точке « K_2 ». Вводим обозначение: X – масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в точке « B_2 »

Y – масса раствора в точке « L_2 »

Общий материальный баланс

$$500 = X + Y$$

Материальные балансы по Na_2SO_4 : $140 = X \cdot 0,441 + Y \cdot 0,04$

$$\text{по } \text{H}_2\text{O}: 360 = X \cdot (1 - 0,441) + Y \cdot 0,96$$

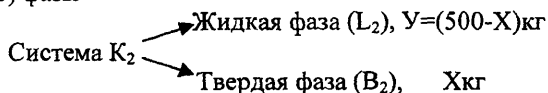
Решая уравнения, получаем: $X = 299,3 \text{ кг}$; $Y = 200,7 \text{ кг}$.

В растворе содержится $200,7 \cdot 0,41 = 8,03 \text{ кг}$ Na_2SO_4 и $192,67 \text{ кг}$ H_2O .

$$\text{Выход } \text{Na}_2\text{SO}_4: \frac{299,3 \cdot 0,441}{140} = 94,3\%.$$

Решение по правилу «рычага»

Система в состоянии K_2 состоит из твердой и жидкой (насыщенный раствор) фазы



Исходя из диаграммы, составляем пропорцию:

$$\frac{G_{\text{жидкой фазы}}}{G_{\text{твердой фазы}}} = \frac{K_2 B_2}{K_2 L_2}; \quad \frac{500 - X}{X} = \frac{16,1}{24}; \quad X = 299,3 \text{ кг.} \quad Y = 500 - 299,25 = 200,7 \text{ кг.}$$

Пример 5

Определить массу воды, которую можно добавить к системе, состоящей из 200 кг насыщенного при 25°C раствора и 40 кг твердой фазы, чтобы получить раствор концентрацией 15% Na_2SO_4 .

Решение по правилу «рычага»

Для решения задачи воспользуемся диаграммой растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 4.4). Из диаграммы следует, что при 25°C раствор насыщен $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, следовательно, в твердой фазе эта же соль. Раствору (жидкой фазе) соответствует точка « L_3 » (21,5% Na_2SO_4), твердой фазе - точка « B_3 ». Для определения состава системы, обозначим её положение условной точкой K_x . Тогда, согласно правилу «рычага»,

$$\frac{G_{\text{твердой фазы}}}{G_{\text{жидкой фазы}}} = \frac{L_3 K_x}{K_x B_3}$$

Обозначим « X » длину отрезка $L_3 K_x$, тогда

$$K_x B_3 = L_3 B_3 - X = (44,1 - 21,5) - X = 22,6 - X; \quad \frac{X}{22,6 - X} = \frac{40}{200}; \quad X = 3,8;$$

следовательно, положению точки системы K_x соответствует абсцисса $21,5 + 3,8 = 25,3$, то есть в системе, состоящей из 200 кг насыщенного раствора и 40 кг твердой фазы, при 25°C содержится 25,3% Na_2SO_4 . Обозначим эту точку на диаграмме (K_x). Далее рассчитываем массу воды (A), необходимой для разбавления системы (K_x) до 15% (K_3). Согласно правилу «рычага» (точка K_3) имеем:

$$\frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{сист}}} = \frac{K_3 K_x}{K_3 A}; \quad \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{240} = \frac{25,3 - 15}{15}; \quad G_{\text{H}_2\text{O}} = 164,8 \text{ кг}$$

Всего в системе будет $164,8 + 240 = 404,8$ кг.

Решение методом составления материального баланса

Исходные вещества: твердая фаза ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 40 кг;
жидкая фаза (насыщенный раствор), 200 кг;
вода, X кг.

Конечная система : раствор концентрацией 15%, Y кг.

Общий материальный баланс $40 + 200 + X = Y$;

Материальный баланс по Na_2SO_4 : $40 \cdot 0,441 + 200 \cdot 0,215 = Y \cdot 0,15$;
по H_2O : $40 \cdot (1 - 0,441) + 200 \cdot (1 - 0,215) + X = Y \cdot 0,85$.
Решая эти уравнения, находим: $X = 164,8 \text{ кг}$; $Y = 404,8 \text{ кг}$.

4.1.5 Задачи для самостоятельного решения

1. Необходимо провести концентрирование раствора сульфата натрия $V = 3 \text{ м}^3$ концентрацией $C = 7\%$ Na_2SO_4 путем вымораживания льда. Начальная температура раствора $t = 120^\circ\text{C}$, плотность его $\rho = 1062,0 \text{ кг/м}^3$. Во сколько раз увеличилась концентрация раствора и чему равна его масса (табл. 4.3).
2. 60 кг безводной соли Na_2SO_4 при температуре $t = 25^\circ\text{C}$ смешивается с водой. Определить массу воды, которую нужно добавить к безводному сульфату натрия, чтобы получить: 1) мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2) насыщенный раствор; 3) раствор концентрацией 10% Na_2SO_4 (таблица 4.3).
3. Систему массой 20 кг, содержащую 15% Na_2SO_4 и находящуюся при $t = -5^\circ\text{C}$, необходимо нагреть:
1) До полного расплавления;
2) До появления жидкой фазы;
3) До плавления половины всей массы.
Определите массы образующихся фаз (таблица 4.3).
4. Из 2 кг горячего ($t_1 = 60^\circ\text{C}$) раствора с концентрацией 10% Na_2SO_4 путем испарения и последующего охлаждения необходимо выделить мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Выбрать рациональный режим процесса и определить массу образующегося осадка (таблица 4.3).
5. Реактивный сульфат натрия десятиводный ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) массой 1,5 кг необходимо получить из раствора серной кислоты концентрацией 40% и раствора щелочи NaOH концентрацией 52% путем их взаимодействия при температуре $t_1 = 50^\circ\text{C}$ и последующего охлаждения раствора до $t_2 = 5^\circ\text{C}$. Рассчитать расход реагентов (таблица 4.3).
6. Нейтрализацию 10 кг азотной кислоты концентрацией 65% при температуре $t = 60^\circ\text{C}$ провели поташем (K_2CO_3). Определить химический и рассчитать количественный составы образовавшихся фаз (таблица 4.2).
7. Получение реактивного нитрата калия осуществляют при температуре 70°C путем нейтрализацией 15 кг раствора азотной кислоты концентрацией 42% HNO_3 гидроксидом калия с последующим охлаждением раствора до 10°C . Рассчитать массу выпавшего осадка KNO_3 (таблица 4.2).
8. Рассчитать расход реагентов для получения 5 кг нитрата калия из карбоната калия и раствора азотной кислоты концентрацией 46% HNO_3 , если процесс нейтрализации осуществляют при $t_1 = 75^\circ\text{C}$, а кристаллизации при $t_2 = 5^\circ\text{C}$ (таблица 4.2).
9. Из 10 кг фосфорной кислоты ($t = 60^\circ\text{C}$, $C_1 = 30\%$ H_3PO_4) путем вакуумиспарения получен раствор с концентрацией $C_2 = 70\%$ H_3PO_4 . Определить массу испарившейся воды и температуры начала и конца кристаллизации полученного раствора (таблица 4.4).

10. Определить фазовый и количественный состав системы, содержащей 80% H_3PO_4 , массой 22кг при нагревании её от $t_1 = -30^\circ\text{C}$ до $t_2 = 0^\circ\text{C}$ (таблица 4.4).
11. Рассчитать массу раствора фосфорной кислоты $C = 85\%$ H_3PO_4 , необходимой для получения путем охлаждения от $t_1 = 40^\circ\text{C}$ до $t_2 = 5^\circ\text{C}$ 2кг $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (таблица 4.4).
12. По данным таблицы 4.5 необходимо построить диаграмму растворимости Na_2HPO_4 в воде. Определить способ и рассчитать массу $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую можно получить из 15кг $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, находящегося при 25°C (таблица 4.5).
13. Определить фазы, образующиеся при нагревании 20кг системы ($t_1 = 0^\circ\text{C}$, $C_1 = 10\%$ Na_2HPO_4) до $t_2 = 60^\circ\text{C}$. Какие изменения произойдут в полученной системе при изотермическом испарении из неё воды до содержания $C_2 = 50\%$ Na_2HPO_4 и рассчитать массу испарившейся воды (таблица 4.5).
14. Получение гидрофосфата натрия ведут при $t = 80^\circ\text{C}$ путем нейтрализации 20кг раствора фосфорной кислоты 50% H_3PO_4 кальцинированной содой (Na_2CO_3). Определить фазовый состав полученной системы, химический состав фаз, их массы. Рассчитать массу воды, которую необходимо испарить из полученной системы, чтобы получить максимальное количество осадка выпавшей соли (таблица 4.5).

Таблица 4.4 Растворимость в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание H_3PO_4 в жидкой фазе, масс %	Равновесная твердая фаза	Температура, $^\circ\text{C}$	Содержание H_3PO_4 в жидкой фазе, масс. %	Равновесная твердая фаза
0,0	0,0	лед	23,41	85,93	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
-10	27,0	лед	28,75	90,00	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-20	38,0	Лед	29,32	91,60	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-45	51,0	Лед	28,80	92,30	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-60	55,0	Лед	27,36	93,33	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-75	59,5	лед	23,50	94,75	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$
-85	62,5	Лед + $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25,88	95,22	H_3PO_4
-57	67,0	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36,15	98,00	H_3PO_4
-29	71,5	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40,02	99,27	H_3PO_4
0,0	78,75	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,35	100,0	H_3PO_4
18,92	84,07	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		91,6	$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Таблица 4.5 Растворимость в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4$

Температура, °C	Состав жидкой фазы, %	Равновесная твердая фаза	Температура, °C	Состав жидкой фазы, %	Равновесная твердая фаза
0	1,5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40	35	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
10	3,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50	44,5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20	7,0	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
25	12,5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	92	50	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$
30	20	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	105	51,5	Na_2HPO_4
36	30	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	120	50	Na_2HPO_4

15. Расплав массой 5кг, содержащий 43% Na_2O (57% P_2O_5), охладили от $t_1=900^\circ\text{C}$ до $t_2=700^\circ\text{C}$. Определить фазовый и количественный состав образовавшейся системы (таблица 4.6).

Таблица 4.6 Система $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$

Температура, °C	Состав жидкой фазы, %		Равновесная твердая фаза
	Na_2O	P_2O_5	
627,6	30,4	69,6	NaPO_3
552,0	35,7	64,3	$\text{NaPO}_3 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
622,0	38,25	61,75	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
775,0	40,5	59,5	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
875,0	43,0	57,0	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
985,0	46,6	53,4	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

16. Определить количественный и фазовый состав системы, полученной в результате смешения при $t=700^\circ\text{C}$ двух других систем:
 M_1 ($G_1=3\text{кг}$ $C_1=37\%$ Na_2O , 63% P_2O_5) и
 M_2 ($G_2=5\text{кг}$ $C_2=45\%$ Na_2O , 55% P_2O_5) (таблица 4.6)
17. В каком соотношении необходимо взять NaPO_3 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, чтобы получить 15кг $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Рассчитать металлический титр $M.T.=n\text{Na}_2\text{O}/n\text{P}_2\text{O}_5$ в этом соединении (таблица 4.6).
18. Определите количество триполифосфата натрия, полученного путем проковки при $t=450^\circ\text{C}$ смеси солей, состоящей из 284г Na_2HPO_4 и 110г NaH_2PO_4 (таблица 4.6).

4.2 Трехкомпонентные системы

Для системы, состоящей из трех компонентов, число независимых параметров, определяющих состояние системы в пределах одной фазы, равно четырем

$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 1 = 4$$

Это две концентрации, температура и давление пара. Следовательно, для изображения трехкомпонентной системы необходима четырехмерная диаграмма. На практике пользуются изображением пространственных диаграмм, не учитывающих влияние давления пара и температуры.

Чаще всего для изображения трехкомпонентной системы пользуются поверхностью равностороннего треугольника (рис. 4.5), где вершины треугольника изображают 100% содержание соответствующего компонента, каждая сторона треугольника изображает двухкомпонентную систему, а точки внутри треугольника изображают состав трехкомпонентной системы.

Для расчета состава трехкомпонентной системы с помощью равностороннего треугольника пользуются двумя свойствами треугольника.

- 1) Сумма отрезков, перпендикулярных каждой стороне, опущенных из любой точки внутри треугольника, равна высоте треугольника (рис. 4.5).
- 2) Сумма отрезков, проведенных из любой точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам до пересечения со сторонами, равна длине стороны треугольника (рис. 4.6).

Таким образом, согласно первого свойства, если высоту треугольника принять за 100%, то длина перпендикуляров будет выражать содержание каждого компонента системы: так отрезок M_b на рис.4.5 выражает содержание компонента В; M_a – компонента А; M_c – компонента С в процентах. Этот способ выражения состава смеси называется способом Гиббса.

Согласно второго свойства равностороннего треугольника, если длину стороны принять равной 100%, то каждый отрезок будет изображать содержание соответствующих компонентов системы: так отрезок $M_n = mC$ на рис. 4.6 выражает содержание компонента А: отрезок $M_m = KA$ – компонента В: отрезок $MK = nB$ – компонента С в процентах.

Этот способ выражения состава смеси называется способом Розебома.

Так как стороны равностороннего треугольника пропорциональны их высотам, то состав тройной системы, независимо от способа отсчета, изображается на треугольнике одной и той же точкой.

На рис. 4.7 $ABEC$ – область существования ненасыщенных растворов; BE и EC – линии насыщения раствора, соответственно, солью В и С; BVE и CSE – поля кристаллизации, соответственно, соли В и С; BEC – поле совместной кристаллизации солей В и С; в точке Е раствор насыщен обоими солями В и С, из такого раствора кристаллизуются одновременно обе соли.

Рассмотрим кристаллизацию солей в трехкомпонентной системе при изотермическом испарении раствора. Дана фигуративная точка системы точка m_1 (рис. 4.7), которая находится в области ненасыщенных растворов $ABEC$. При испарении ненасыщенного раствора соотношение между растворенными компонентами В и С в системе будет оставаться неизменным, так как удаляется только один компонент А (вода). Поэтому фигуративная точка по мере испарения системы будет двигаться вдоль луча АД, который называется лучом испарения. При пересечении луча испарения с линией EC – линией насыщения раствора компонентом С (точка m_2) из раствора начинает кристал-

лизоваться чистый компонент С. В точках m_3 , m_4 , которые лежат в области СЕс, где кристаллизуется чистый компонент С, в твердой фазе имеем чистый компонент С, а составы жидкой фазы определяются точками l_3 и Е, соответственно. При дальнейшем испарении раствора кроме соли С в осадок будет выпадать также соль В. при этом состав раствора будет оставаться неизменным, эвтоническим (состава точки Е) до полного высыхания системы. Осадок будет обогащаться солью В, и поэтому точка его состава начнет перемещаться из точки С по стороне СВ к точке Д. При полном высыхании системы точка системы и точка осадка совпадут (точка Д).

Если в трехкомпонентной системе существует кристаллогидрат, то диаграмма растворимости такой системы имеет вид, представленный на рис. 4.8, где точка F на стороне АС показывает состав кристаллогидрата соли С. область АВЕс – область ненасыщенных растворов. Область ВвЕ – область кристаллизации соли В. Область FЕс – область кристаллизации кристаллогидрата F. Область BEF – область совместной кристаллизации соли В и кристаллогидрата F.

В области BFC жидкая фаза отсутствует. Эта область сосуществования смеси кристаллогидрата F с безводными солями В и С. При изотермическом испарении ненасыщенного раствора состава точки m_1 (рис. 4.8), начиная от точки m_2 и кончая точкой m_3 , из раствора в осадок будет выделяться кристаллогидрат F. Состав раствора будет меняться по линии m_2E и в точке m_3 состав раствора будет эвтоническим (точка Е). При дальнейшем испарении раствора в осадок будет выделяться и безводная соль В, а состав раствора будет эвтоническим вплоть до полного высыхания раствора. Так в точке m_4 состав раствора эвтонический (точка Е), а состав осадка лежит на пересечении линии, проведенной из Е через точку m_4 , с линией BF, то есть в точке S. По мере испарения раствора осадок обогащается безводной солью В, поэтому состав осадка будет перемещаться по линии SB в сторону точки В и при полном высыхании раствора состав системы и состав осадка совпадут (точка m_5). Далее может идти процесс обезвоживания осадка, то есть удаление воды из твердого кристаллогидрата F и превращение его в безводную соль С. По мере движения точки системы от точки m_5 к точке Д состав безводных солей в твердой смеси будет перемещаться от вершины В по линии ВС. Например, в точке m_6 система состоит из некоторого количества кристаллогидрата F и смеси безводных солей В и С, состав которой изобразится точкой К. Когда кристаллогидрат F полностью исчезнет, останется система, состоящая из смеси безводных солей В и С (точка Д).

В тройных водных системах могут существовать не только кристаллогидраты солей, но и двойные соли, безводные и гидратированные. Эти соединения существуют в определенных интервалах температур, вне которых они могут разрушаться, но могут появиться другие.

Двойные соли растворяются в воде конгруэнтно и инконгруэнтно. Конгруэнтно растворяющиеся соли – это такие двойные соли, состав насыщенного раствора которых совпадает с составом твердой двойной соли. При испарении воды из таких растворов кристаллизуется исходная двойная соль.

Примером такой соли могут служить алюмокалиевые квасцы $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. На рис. 4.9 представлена диаграмма растворимости тройной системы с конгруэнтно растворимой двойной безводной солью Д, на рис. 4.10 – с гидратированной двойной солью Д, а на рис. 4.11 – с инконгруэнтно растворимой двойной безводной солью Д.

Луч испарения, проведенный из вершины А к точке состава двойной соли Д, может пересечь линию растворимости двойной соли (рис. 4.9) или одной из простых солей, например соли В (рис. 4.11). При изотермическом испарении воды из раствора в первом случае (рис. 4.9) в твердую фазу будет выделяться двойная соль Д, причем состав насыщенного раствора не будет изменяться и его фигуративная точка К остается неподвижной до полного высыхания раствора (потому что состав осадка одинаков с составом насыщенного раствора).

Во втором случае (рис. 4.11) испарение воды из раствора приведет к насыщению раствора сначала солью В, которая будет выделяться в осадок, причем соотношение солей в растворе будет изменяться.

На рис. 4.9 обе точки E_1 E_2 , в каждой из которых раствор находится в равновесии с двумя твердыми фазами, конгруэнтны, а на рис. 4.11 лишь одна из точек Е – конгруэнтная, а точка Р – инконгруэнтная – это точка перехода или превращения.

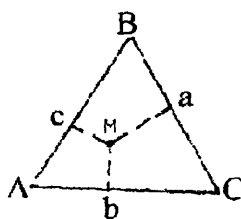


Рис. 4.5

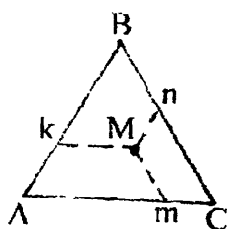


Рис. 4.6

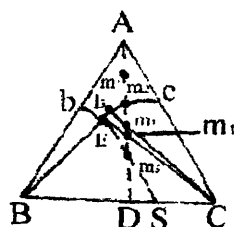


Рис. 4.7

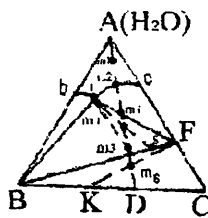


Рис. 4.8

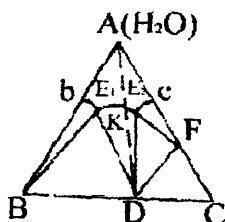


Рис. 4.9

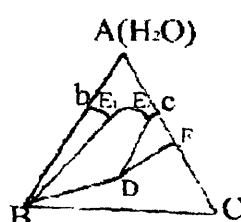


Рис. 4.10

Растворимость в трехкомпонентной системе можно изображать не только с помощью равностороннего треугольника, но и другими способами.

На рис. 4.12 изображена изотерма растворимости тройной системы в равнобедренном прямоугольном треугольнике. Преимущество пользования таким треугольником заключается в возможности применения прямоугольной масштабной сетки. Следует только учитывать: масштаб стороны ВС здесь отличается от масштаба стороны АВ и АС, на которых концентрации солей откладываются в массовых или молярных процентах. Вообще, для изображения изотермы растворимости тройной системы можно пользоваться любым прямоугольным треугольником с различной длиной катетов. В этом случае их масштабы будут также различными. Это особенно удобно, когда система состоит из компонентов с сильно различающейся растворимостью. Такие диаграммы принципиально не отличаются от построенных в равностороннем треугольнике, содержат те же элементы, и методы пользования ими тождественны рассмотренным выше.

При проведении графических расчетов по диаграммам тройных систем используются те же приемы и методы, что и при расчетах по диаграммам двойных систем.

Рассмотрим примеры решения задач с использованием диаграммы растворимости трехкомпонентной системы, выраженной с помощью равностороннего и прямоугольного треугольников.

4.2.1 Примеры расчетов

Пример 1.

Водный раствор, содержащий 5% NaCl и 10% KCl, подвергается изотермическому испарению при 25⁰С. Определить:

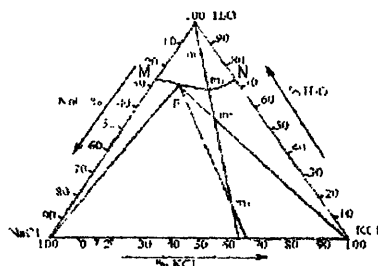
1. Какая из солей будет кристаллизоваться первой?
2. Сколько надо выделить воды из 100кг раствора, чтобы он стал насыщенным этой солью?
3. Сколько выкристаллизуется этой соли до начала кристаллизации второй соли?
4. Сколько выкристаллизуется солей, если из 100кг начального раствора выпарить 90% воды?

Для решения задачи используем диаграмму растворимости в системе NaCl - KCl – H₂O (рис. 4.13), построенную по данным таблицы 4.7.

Таблица 4.7 Растворимость в системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$

точки	Состав жидкой фазы, %		Равновесная твердая фаза
	NaCl	KCl	
1	2	3	4
При 25 ⁰ С			
Д	-	26,99	KCl
	10,14	17,65	KCl
	14,12	15,3	KCl
Д	20,36	11,20	KCl + NaCl
	22,68	7,03	NaCl
	24,53	3,6	NaCl
Р	26,5	-	NaCl
При 100 ⁰ С			
В ₂	-	36,0	KCl
В ₁	27,7	-	NaCl
В ₁	16,9	21,5	KCl + NaCl

Наносим на диаграмму фигуративную точку заданной системы (точка m): 5% NaCl, 10% KCl, 85% H_2O (рис. 4.13). Проводим линию через вершину водного угла и точку m до пересечения со стороной $\text{NaCl} - \text{KCl}$. По этой прямой будет идти испарение раствора. Согласно диаграмме первой будет кристаллизоваться KCl, так как луч испарения пересекает поле кристаллизации KCl. Раствор становится насыщенным этой солью в точке m_1 , при дальнейшем испарении воды система будет перемещаться по линии m_1m_2 . При этом в системе будут кристаллы KCl и раствор, насыщенный этой солью. Состав раствора будет перемещаться по линии m_1E .

Рис. 4.13 Диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 298K

В точке m_2 раствор становится эвтоническим, ниже этой точки начинает кристаллизоваться из раствора и вторая соль NaCl, так как луч испарения проходит через область кристаллизации двух солей (KCl и NaCl). В точке m_3

будет выпарено из раствора 90% воды. Для того, чтобы определить, сколько надо выпарить из раствора точка $\underline{m}$ воды, чтобы этот раствор стал насыщенным солью KCl, воспользуемся методом расчета по неизменному компоненту. Неизменным компонентом в этой области будет NaCl. В точке $\underline{m}_1$ раствор становится насыщенным солью KCl, так как луч испарения пересекает линию насыщения EN раствора солью KCl. Согласно диаграмме состава системы в точке $\underline{m}_1$ следующий, %:

NaCl – 9,2; KCl – 18,4; H₂O – 72,4. Для этой точки можно написать пропорцию:

$$\frac{C_{NaCl}}{C_{H_2O}} = \frac{G_{NaCl}}{G_{H_2O}}; \quad \frac{9.2}{72.4} = \frac{5}{x}, \quad \text{откуда } x=39,3\text{кг},$$

где 5 – масса NaCl в 100кг раствора;

x – масса воды, оставшейся в растворе, кг.

В первоначальном растворе было 100·0,85=85кг воды. Следовательно, выпарилось на пути $\underline{m}_1$ 85-39,3=45,7кг воды.

Для того, чтобы определить сколько выкристаллизовалось KCl до начала кристаллизации NaCl (точка $\underline{m}_2$), воспользуемся также методом расчета по неизменному компоненту.

Состав насыщенного раствора системы $\underline{m}_2$, согласно правилу соединительной прямой, определяется точкой E: 20,36% NaCl; 11,2% KCl; 68,44% H₂O. Неизменным компонентом в точке $\underline{m}_2$ будет NaCl. Для этой точки системы можно написать пропорцию:

$$\frac{G_{NaCl}}{G_{KCl}} = \frac{C_{NaCl}}{C_{KCl}}; \quad \frac{5}{x} = \frac{20.36}{11.2}, \quad \text{откуда } x=2,75\text{кг},$$

где 5 – масса NaCl в насыщенном растворе, кг;

x – масса KCl в насыщенном растворе, кг.

В исходном растворе было 10кг KCl, значит, выделилось в осадок в точке $\underline{m}_2$ 10-2,75=7,25кг KCl.

Чтобы определить, сколько выделилось солей, если из 100кг начального раствора выпарилось 90% воды (точка $\underline{m}_3$) необходимо воспользоваться методом составления материального баланса, так как в данной точке системы неизменного компонента нет.

В точке $\underline{m}_3$ система состоит из насыщенного раствора и двух твердых фаз (KCl и NaCl), часть воды испарилась, часть осталась в насыщенном растворе. Так как в точке $\underline{m}_3$ пропорционально выпадают в осадок обе соли, то состав раствора не изменяется и остается постоянным, соответствующим составу эвтонической точки E, %: KCl – 11,2; NaCl – 20,36; H₂O – 68,44.

Примем за X массу NaCl в осадке, кг; за Y – массу KCl в осадке, кг; за $\underline{m}$ – массу насыщенного раствора в точке E, кг. Составим материальный баланс системы точка $\underline{m}_3$:

по NaCl: 5кг = X + $\underline{m} \cdot 0,2036$

по KCl: 10кг = Y + $\underline{m} \cdot 0,112$

по H₂O: 85кг = 85 · 0,9 + $\underline{m} \cdot 0,6844$

Решая систему из трех уравнений, определяем, что в точке $\underline{m}_3$ в осадок выделилось $\text{NaCl} = X = 2,47 \text{ кг}$; $\text{KCl} = Y = 8,63 \text{ кг}$, испарилось $85 \cdot 0,9 = 76,5 \text{ кг}$ воды и осталось насыщенного раствора состава точка $E \underline{m} = 12,4 \text{ кг}$. Для проверки составим баланс.

$$12,4 + 76,5 + 8,63 + 2,47 = 100 \text{ кг}.$$

Решение верно, так как исходного раствора было 100 кг.

Пример 2.

При охлаждении до 298 К 250 кг раствора, содержащего 30% KCl и 10% NaCl , выпал осадок.

Определить состав и массу образовавшегося осадка и маточного раствора.

Согласно данным таблицы 4.7 строим диаграмму растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в виде прямоугольного треугольника (рис. 4.14). Согласно условию заданная точка M лежит в области кристаллизации KCl (27% KCl ; 73% H_2O). Любой комплекс, отображенный точкой, находящейся в контуре $B - E - D$, должен распадаться на KCl и насыщенный раствор, состав которого должен меняться по линии DE (то есть состав насыщенного раствора отобразится точкой на линии DE). Следовательно, при охлаждении раствора в осадок выделяется KCl , а состав маточного раствора определяется точкой $\underline{m}$ (18% KCl , 11,7% NaCl и 70,3% H_2O).

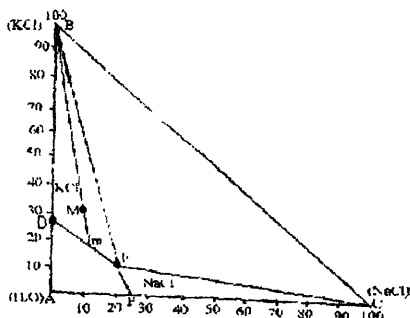


Рис. 4.14 Диаграмма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 298К

1. Найдем массу выделившегося KCl при охлаждении раствора до 298К.

Обозначим через X – массу KCl , выделенную из 250 кг раствора. Тогда останется раствора $(250 - X) \text{ кг}$.

Исходный раствор содержал 30% KCl , а оставшийся раствор – 18% KCl . Следовательно, всего в исходном растворе было $250 \cdot 0,3 = 75 \text{ кг}$ KCl . Теперь можно составить уравнение

$$\frac{(75 - X)}{(250 - X)} \cdot 100 = 18,$$

где 18 – это содержание KCl в растворе после охлаждения (точка m)

Отсюда определяем массу выделившегося KCl $X=36,6$ кг.

2. Проверим правильность расчета по невыпадающему компоненту. В точке m невыпадающим компонентом является NaCl. Составим пропорцию

$$\frac{NaCl}{KCl} = \frac{11.7}{18} = \frac{250 \cdot 0.1}{X}, \quad X = 38.4 \text{ кг KCl},$$

где X - масса KCl в насыщенном растворе, кг

Значит выделилось в осадок $75-38,4=36,6$ кг KCl.

3. Проверим расчет по второму, не выпавшему компоненту в точке m, которым является вода.

$$\frac{H_2O}{KCl} = \frac{70.3}{18} = \frac{250 \cdot 0.6}{X}; \quad X = 38.4 \text{ кг}$$

где X - масса KCl в насыщенном растворе. Следовательно, выделилось в осадок $75 - 38,4 = 36,6$ кг KCl.

4. Проверим расчет по содержанию NaCl в оставшемся растворе. Количество NaCl в исходном растворе $250 \cdot 0,1 = 25$ кг.

Масса маточного раствора после выделения 36,6кг KCl

$$250 - 36,6 = 213,4 \text{ кг}$$

Концентрация NaCl в растворе (точка m)

$$\frac{25}{213.4} \cdot 100 = 11.7\%,$$

то есть совпадает с графически полученным значением.

5. Проверим расчет по правилу рычага.

Согласно правилу рычага масса выделившегося KCl (X) определится из соотношения

$$\frac{G_{KCl}}{G_{\text{раствора}}} = \frac{X}{250 - X} = \frac{Mm}{MB} = \frac{12}{70};$$

где G_{KCl} - масса выделившегося осадка, кг;

$G_{\text{раствора}}$ - масса маточного раствора, кг.

Решая это уравнение, находим $X = 36,6$ кг. Масса маточного раствора

$$250 - 36,6 = 213,4 \text{ кг}.$$

Пример 3.

Определить какая соль и в каком количестве будет кристаллизоваться из 100кг системы, содержащей 50% KCl, 6% NaCl и 44% H_2O при охлаждении ее от 100 до 25°C.

По данным таблицы 4.7 строим диаграмму растворимости системы NaCl - KCl - H_2O при 25 и 100°C (Рис. 4.15).

Точка 1, соответствующая составу исходной системы при 100°C лежит в области кристаллизации KCl. Система в точке 1 состоит из твердой фазы - KCl (точка В) и жидкой фазы – раствора, насыщенного этой солью при 100°C (точка 1')

Массу твердой и жидкой фазы в 100 кг системы рассчитывают по правилу рычага из следующего соотношения:

$$\frac{G_{KCl}(\text{точка } B)}{G_p(\text{точка } 1^1)} = \frac{1-1^1}{1-B}; \quad \frac{X}{100-X} = \frac{20}{50},$$

откуда: X – масса твердого KCl в системе = 28,57кг; масса насыщенного раствора $100 - 28,57 = 71,43$ кг.

* Длины отрезков $1-1^1$ и $1-B$ могут быть различны в зависимости от масштаба, принятого при построении диаграммы, но соотношение их должно быть неизменным. При охлаждении системы от 100 до 25°C процесс идет по линии ВП 2, при этом из системы кристаллизуется еще некоторое количество KCl и после охлаждения система будет состоять из твердой фазы – KCl (точка В) и жидкой фазы – раствора, насыщенного этой солью при 25°C (точка 2).

Массу выделившегося KCl можно определить с помощью правила рычага и с использованием правила неизменного компонента.

Решение с использованием правила рычага.

$$\text{Из соотношения } \frac{G_{KCl}(\text{точка } B)}{G_p(\text{точка } 2)} = \frac{1^1-2}{1^1-B}$$

определяем массу KCl , выкристаллизовавшегося из 71,43кг раствора, соответствующего точке 1'

$$\frac{X}{71,43 - X} = \frac{11,5}{70,4}, \quad \text{откуда } X = 10,03\text{кг}$$

общая масса KCl в системе при 25°C составляет $28,57 + 10,03 = 38,6$ кг.

Решение с использованием неизменного компонента.

Неизменным компонентом является $NaCl$. Масса $NaCl$ в системе не изменяется при охлаждении и составляет 6кг. Весь $NaCl$ остается в растворе.

Состав раствора при 25°C соответствует точке 2, согласно диаграмме в нем содержится: $NaCl$ – 10,0%; KCl – 19%; H_2O – 71%. Процентное и массовое соотношение KCl и $NaCl$ в растворе составляет

$$\frac{C_{NaCl}}{C_{KCl}} = \frac{G_{NaCl}}{G_{KCl}}; \quad \frac{10}{19} = \frac{6}{X}, \quad X = 11,4\text{кг},$$

отсюда масса KCl в растворе $X = 11,4$ кг. Масса твердого KCl , в системе при 25°C $100 \cdot 0,5 - 11,4 = 38,7$ кг.

Пример 4.

3т силвинита, содержащего 75% $NaCl$ и 25% KCl , растворяется в воде при 100°C. Подсчитать массу воды, необходимую для разделения смеси и массу оставшейся в осадке соли.

Для решения задачи используем диаграмму растворимости системы KCl - $NaCl$ - H_2O при 100°C (рис. 4.15).

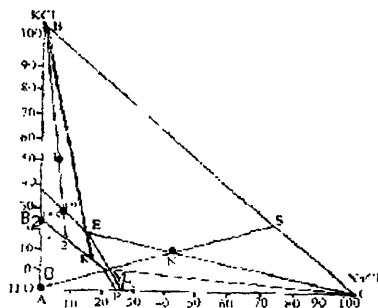


Рис. 4.15 Диаграмма растворимости в системе KCl - NaCl - H₂O при 25⁰C и 100⁰C

Точка S соответствует составу сильвинита. Проводим линию растворения между точками состава сильвинита (S) и воды (O). Сначала линия растворения S – O будет пересекать поле совместной кристаллизации KCl и NaCl (BE₁C), при этом KCl будет растворяться, а NaCl оставаться в твердой фазе. В точке N (на пересечении линии растворения сильвинита и границы поля кристаллизации NaCl) система будет состоять из твердой фазы – NaCl (точка C) и раствора, насыщенного KCl и NaCl (точка E₁).

При дальнейшем растворении система будет перемещаться по линии NO, на отрезке NM система будет находиться в поле кристаллизации NaCl (E₁C₂C) и состоять из твердой фазы – NaCl (точка C) и жидкой фазы – раствора, насыщенного NaCl (точки на линии насыщения раствора этой солью – E₁C₂). При дальнейшем растворении, система перейдет в область ненасыщенного раствора (OB₂E₁C₂).

Таким образом, полное разделение сильвинита на NaCl и раствор, насыщенный KCl и NaCl, из которого при охлаждении будет кристаллизоваться KCl, произойдет в точке N.

Масса воды на растворение сильвинита и масса NaCl, оставшегося в твердой фазе, рассчитываются по правилу рычага, соответственно, по линии SNO и CNE₁.

Масса воды на растворение рассчитывается из соотношения

$$\frac{G_{H_2O}}{G_S} = \frac{S-N}{NO}; \quad \frac{33}{48} = \frac{X}{3}, \quad \text{откуда } X = 2,06\text{т},$$

где G_{H_2O} - масса воды, т;

G_S - масса сильвинита, т.

Общая масса системы после растворения $3 + 2,06 = 5,06\text{т}$.

Масса NaCl, оставшегося в осадке, рассчитывается из соотношения

$$\frac{G_{NaCl}}{G_{P(m E_1)}} = \frac{E_1 N}{NC}; \quad \frac{X}{5,06 - X} = \frac{30}{59}, \quad \text{откуда } X = 1,71\text{т},$$

где G_{NaCl} - масса NaCl в осадке, т;

$G_{p(m E_1)}$ - масса раствора, т.

Пример 5.

Из 150 кг раствора, содержащего 5% NaCl, 15% Na_2SO_4 , 80% H_2O , необходимо выделить глауберову соль ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) путем испарения раствора при 25°C. Подсчитать массу выделившейся соли и массу испарившейся воды.

На основании данных таблицы 4.8 строим диаграмму растворимости системы NaCl - Na_2SO_4 - H_2O (рис. 4.16) при 25°C.

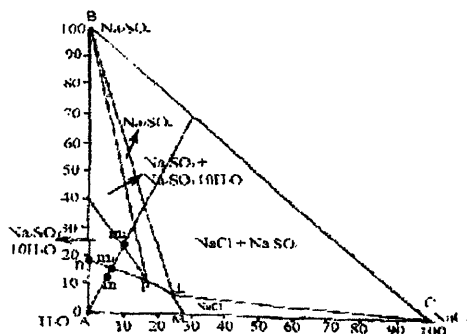


Рис. 4.16 Диаграмма растворимости в системе NaCl - Na_2SO_4 - H_2O при 25°C.

Таблица 4.8 Растворимость в системе NaCl - Na_2SO_4 - H_2O при 25°C.

№ точки	Состав жидкой фазы, %		Равновесная твердая фаза
	NaCl	Na_2SO_4	
М	26,5	0	NaCl
Е	23,0	7,0	NaCl + Na_2SO_4
Р	17,5	12,5	Na_2SO_4 + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
п	0	19,0	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
К	0	14,0	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

Наносим на диаграмму точку исходного раствора $\underline{m}$. Состав исходного раствора лежит в области ненасыщенного раствора. Процесс испарения воды из раствора идет по линии $\underline{Om}$ и далее по этой линии до полного удаления воды из системы. В точке $\underline{n}$ раствор становится насыщенным десятиводным сульфатом натрия и при дальнейшем испарении по линии $\underline{m_1m_2}$ будет кристаллизоваться глауберова соль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. При дальнейшем испарении воды совместно с $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ будет кристаллизоваться и Na_2SO_4 , поэтому для выделения чистой глауберовой соли испарение необходимо пре-

кратить в точке m_2 . В процессе кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ состав раствора будет изменяться по линии насыщения m_1P . В системе m_2 состав жидкой фазы определяется точкой P . Состав раствора в точке P : Na_2SO_4 - 12,5%, NaCl - 17,5%, H_2O - 70%.

Неизменным компонентом в системе является NaCl . Масса его составляет $150 \cdot 0,05 = 7,5$ кг. Задачу решим, используя неизменный компонент.

Для точки P составляем следующее соотношение:

$$\frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{NaCl}}} = \frac{G_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{G_{\text{NaCl}}}, \quad \frac{12,5}{17,5} = \frac{X}{7,5},$$

откуда масса Na_2SO_4 , оставшегося в растворе - $X = 5,35$ кг. Масса Na_2SO_4 , выпавшего в осадок $150 \cdot 0,15 - 5,35 = 17,15$ кг.

Масса выкристаллизовавшегося $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ составляет

$$\frac{17,15 \cdot 322,2}{142,06} = 38,89 \text{ кг},$$

где 322,2 – молярная масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

142,06 – молярная масса Na_2SO_4 .

Массу воды, оставшуюся в растворе в точке P , обозначим через Y и найдем из следующего соотношения:

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NaCl}}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{NaCl}}}, \quad \frac{70}{17,5} = \frac{Y}{7,5},$$

откуда масса H_2O , оставшейся в растворе - $Y = 30$ кг.

Из раствора испарилось и связалось в виде $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$150 \cdot 0,80 - 30 = 90 \text{ кг воды}.$$

Масса кристаллизационной воды в 38,89 кг $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{180}{322,2} \cdot 38,89 = 21,7 \text{ кг}.$$

Следовательно, масса испарившейся воды составит $90 - 21,73 = 68,27$ кг.

Пример 6.

Определить массу и состав равновесных жидкой и твердой фаз, образующихся при разложении 150 кг гидроксилалюмината 60% - фосфорной кислотой, содержащей 50% P_2O_5 . Условия разложения $t = 100^\circ\text{C}$, норма расхода фосфорной кислоты 105,0% от стехиометрии.

Для решения задачи используем диаграмму растворимости системы CaO - P_2O_5 - H_2O (рис. 4.17), построенную по данным таблицы 4.9.

Таблица 4.9 Растворимость в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C .

Содержание в жидкой фазе, вес. %		Равновесная твердая фаза	Содержание в жидкой фазе, вес. %		Равновесная твердая фаза
P_2O_5	CaO		P_2O_5	CaO	
5,04	0,87	CaHPO_4	55,48	2,46	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14,90	2,43	CaHPO_4	55,98	2,41	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
24,70	3,97	CaHPO_4	57,15	1,87	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
32,89	5,0	CaHPO_4	58,00	1,70	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
33,82	5,12	CaHPO_4	58,83	1,57	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
40,27	5,54	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59,22	1,49	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
40,15	5,53	$\text{CaHPO}_4 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59,55	1,44	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
40,80	5,43	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	61,48	1,13	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
41,67	5,18	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65,35	0,72	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
45,37	4,30	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70,03	0,58	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
49,67	3,41	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
52,91	2,82	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60,65	23,96	Состав $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
53,57	2,72	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	56,31	22,25	Состав $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
55,30	2,48	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	52,16	41,21	Состав CaHPO_4

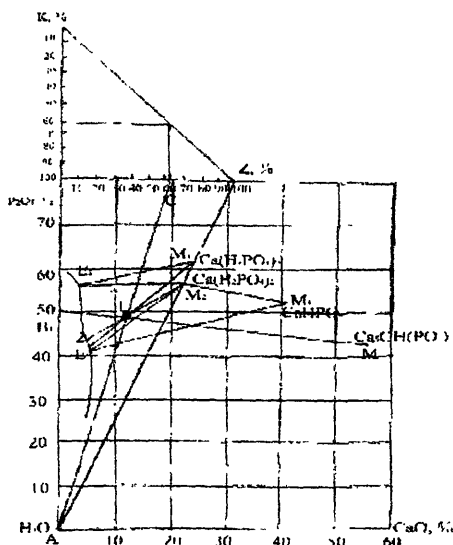


Рис. 4.17 Диаграмма растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C .

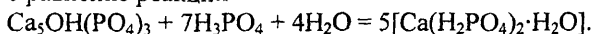
В системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ могут кристаллизоваться следующие соли – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Точки, характеризующие состав солей, соответственно, M_1 , M_2 , M_3 . Точка M характеризует состав гидроксилпатита – $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.

Состав гидроксилпатита: $\text{P}_2\text{O}_5 - 42,38\%$; $\text{CaO} - 55,82\%$; $\text{H}_2\text{O} - 1,8\%$. В верхней части диаграммы растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ расположена диаграмма зависимости степени нейтрализации первого иона водорода фосфорной кислоты ионами кальция (Z , %) от степени разложения фосфатного сырья (K , %).

Точка 1, соответствующая составу разложенной части гидроксилпатита фосфорной кислотой, расположена на линии, соединяющей точку состава гидроксилпатита (M) и исходной фосфорной кислоты (B_1) – линии растворения гидроксилпатита. Состав разложенного комплекса соответствует точке пересечения линии растворения гидроксилпатита (B_1M) и линии, характеризующей степень нейтрализации фосфатного сырья, соответствующей степени разложения 60% (CA).

Для расчета состава жидкой и твердой фаз предварительно рассчитывают массу всего разложенного комплекса (сумму твердой и жидкой фаз). Для этого по уравнению реакции рассчитывают массу фосфорной кислоты, необходимой для разложения 100кг гидроксилпатита с учетом нормы кислоты, и массу P_2O_5 и H_2O в ней.

Уравнение реакции



Масса фосфорной кислоты концентрацией 50% P_2O_5

$$G_{\text{фосфор.кислот}} = \frac{42,38 \cdot 3,5 \cdot 1,05}{1,5 \cdot 0,50} = 207,64 \text{ кг},$$

где 42,38 – массовая концентрация P_2O_5 в гидроксилпатите, %

1,5 – число моль P_2O_5 в гидроксилпатите;

3,5 – число моль P_2O_5 фосфорной кислоты на разложение одного моля $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$;

1,05 – коэффициент, учитывающий норму фосфорной кислоты;

0,50 – концентрация P_2O_5 в фосфорной кислоте в долях.

В состав 207,64кг фосфорной кислоты входит

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 207,64 \cdot 0,50 = 103,82 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 207,64 - 103,82 = 103,82 \text{ кг}$$

Разложенный комплекс включает P_2O_5 , CaO и H_2O , переходящие в него при разложении гидроксилпатита, а также P_2O_5 и H_2O фосфорной кислоты:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 42,38 \cdot 0,6 + 103,82 = 129,24 \text{ кг}$$

$$\text{CaO} = 55,82 \cdot 0,6 = 33,49 \text{ кг}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 1,8 \cdot 0,6 + 103,82 = 104,90 \text{ кг}$$

$$\text{Всего } 267,63 \text{ кг.}$$

Точка состава разложенного комплекса (точка 1) лежит в области кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и, следовательно, твердая фаза его представляет собой кристаллы $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (состав характеризуется точкой M_2), а жид-

кая – раствор, насыщенный этой солью (состав характеризуется точкой 2 на линии $E_1 - E_2$).

Масса кристалла $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ рассчитывается с помощью правила рычага

$$\frac{G_{\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{насыщ. раствора}}} = \frac{X}{267,63 - X} = \frac{1 - 2}{1 - M_2} = \frac{14}{22},$$

где 14 и 22 – длины отрезков 1-2 и 1- M_2 , соответствующих массам $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и насыщенного раствора.

Отсюда:

$$\frac{X}{267,63 - X} = 0,63 \quad \text{и} \quad X = 103,45 \text{ кг } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}.$$

Масса оставшегося раствора $267,63 - 103,45 = 164,18 \text{ кг}$.

4.2.2 Задачи для самостоятельного решения

1. 12т сильвината, содержащего 75% NaCl и 25% KCl, растворяется в растворе содержащем 12,5% KCl и 18,5% NaCl, при 100°C . Определить массу раствора, необходимого для разделения солей, массу и состав жидкой и твердой фаз образовавшейся системы. Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе KCl - NaCl - H_2O при 100°C , таблица 4.7.

2. Из 75кг раствора, содержащего 10% NaCl и 12% KCl, необходимо выпарить воду при 100°C . Определить состав и массу полученной сухой смеси солей.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе KCl - NaCl - H_2O при 100°C (таблица 4.7).

3. Дана точка состава системы при 100°C : 30% KCl, 6% NaCl и 64% H_2O . Проследить порядок кристаллизации солей в процессе выпаривания системы при этой температуре и рассчитать массу выделяющихся солей из 4.15 таблицы исходного раствора.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе KCl - NaCl - H_2O при 100°C (таблица 4.7).

4. Путем выпелачивания водой при 25°C из 175кг смеси сухих солей (30% NaCl и 70% Na_2SO_4) необходимо выделить десятиводный сульфат натрия. Посчитать максимальный выход этой соли, используя правило рычага и метод неизменного компонента.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе NaCl - Na_2SO_4 - H_2O при 25°C (таблица 4.8).

5. Путем выпелачивания водой из 5,5т смеси сухих солей (80% KCl и 20% NaCl) необходимо выделить чистый KCl при 100°C . Подсчитать максимальный выход этой соли.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе KCl - NaCl - H_2O при 100°C (таблица 4.7).

6. Имеется 500кг раствора, содержащего 15кг Na_2SO_4 и 35кг NaCl . Подсчитать массу воды, испаряемую из раствора при $t = 25^\circ\text{C}$ до получения системы состава: 20% Na_2SO_4 и 40% NaCl , а также массу и состав твердой и жидкой фаз образовавшейся системы.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (таблица 4.8).

7. Из 50кг раствора содержащего 10% KCl и 10% MgCl_2 , необходимо путем выпаривания воды при 100°C достигнуть максимального выхода чистого хлористого калия. Подсчитать массы выпариваемой воды и кристаллизующегося KCl .

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C (таблица 4.10).

Таблица 4.10 Растворимость в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 100°C

точки	Состав жидкой фазы, %		Равновесная твердая фаза
	KCl	MgCl ₂	
Температура 25 ⁰ С			
A	26,4	0,00	KCl
E ₁	3,4	26,9	KCl+ KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
E ₂	0,1	35,6	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O+MgCl ₂ ·6H ₂ O
B	0,00	35,6	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Температура 100 ⁰ С			
A'	35,9	0,00	KCl
E' ₁	6,4	31,3	KCl+KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
E' ₂	0,5	42,0	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O+MgCl ₂ ·6H ₂ O
B'	0,0	42,2	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Д	26,8	34,3	Состав KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
К	-	46,9	Состав MgCl ₂ ·6H ₂ O

8. Определить массу и состав равновесных жидкой и твердой фаз, образующихся при разложении 5т гидроксилapatита фосфорной кислотой, содержащей 32% P_2O_5 . Условия разложения: $t=100^\circ\text{C}$, норма расхода фосфорной кислоты 101% от стехиометрии. Степень разложения 70%.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C (таблица 4.9).

9. Рассчитать массу и состав равновесных жидкой и твердой фаз, образующихся при разложении 500кг гидроксилapatита на 75% фосфорной кислоты, содержащей 48% P_2O_5 . Условия разложения: $t=100^\circ\text{C}$, норма расхода фосфорной кислоты 103% от стехиометрии.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C (таблица 4.9).

10. Подсчитать массу воды, необходимой для полного растворения 150 кг карнолита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), содержащего 26,8% KCl , 34,3% MgCl_2 и 38,9% H_2O при 100°C и массовый состав образующейся системы.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C (таблица 4.10).
11. Подсчитать массу воды, необходимой для полного растворения 3 т карнолита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), при 25°C и массовый состав образующегося раствора.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C (таблица 4.10).
12. Подсчитать массу хлористого калия, который кристаллизуется из 300 кг раствора системы $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, насыщенного хлористым калием при 100°C (концентрация KCl в растворе 30%) при охлаждении его до 25°C .
Определить также массовый состав оставшегося раствора.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 100°C (таблица 4.10).
13. Подсчитать массу $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ которое кристаллизуется из 25 кг раствора системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, насыщенного этой солью при 100°C , (концентрация MgCl_2 в растворе 34%) при охлаждении раствора до 25°C .
Определить также массовый состав оставшегося раствора.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 100°C (таблица 4.10).
14. Подсчитать массу воды, которой необходимо испарить из 55 кг раствора системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, насыщенного хлористого калия при 25°C и содержащим 10% KCl , для получения раствора, насыщенного хлористым калием при 100°C и массовый состав полученного раствора.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 100°C (таблица 4.10).
15. Подсчитать массу искусственного карнолита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полученного при охлаждении 5 т раствора, насыщенного этой солью при 100°C (концентрация KCl в растворе 5%) при охлаждении раствора до 25°C .
Определить также массовый состав оставшегося раствора.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 100°C (таблица 4.10).
16. Подсчитать массу воды, необходимой для растворения 45 кг шенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), чтобы достигнуть максимального выхода сульфата калия при 50°C .
Определить также массовый состав равновесной жидкой фазы. Задачу решить с использованием правила рычага.
Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C (таблица 4.11).
17. Подсчитать массу воды, необходимой для растворения 32 т шенита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), чтобы достигнуть максимального выхода сульфата калия при 50°C .
Определить также массовый состав равновесной твердой фазы. Задачу решить путем составления общего материального баланса и балансов по K_2SO_4 и MgSO_4 .

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ при $50^\circ C$ (таблица 4.11).

Таблица 4.11 Растворимость в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ при $50^\circ C$

точки	Содержание в жидкой фазе, %		Равновесная твердая фаза
	K_2SO_4	$MgSO_4$	
A	14,2	0,0	K_2SO_4
E ₁	13,0	17,1	$K_2SO_4 + K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
E ₂	4,4	32,1	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot 6H_2O$
B	0,0	33,2	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
D ₁	47,5	32,85	Состав леонита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
D ₂	43,25	29,90	Состав шенита $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$
K	-	52,69	Состав $MgSO_4 \cdot 6H_2O$

18. Из 50 кг системы $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$, содержащего 10% K_2SO_4 и 5% $MgSO_4$, необходимо путем выпаривания воды при $50^\circ C$ достигнуть максимального выхода K_2SO_4 . Подсчитать массы выпариваемой воды и кристаллизующегося K_2SO_4 .

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ при $50^\circ C$ (таблица 4.11).

19. Из 5 кг системы $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$, содержащей 40% K_2SO_4 и 20% $MgSO_4$, необходимо получить максимальное количество чистого сульфата калия путем добавления воды. Подсчитать расход воды на растворение, массу выделившегося K_2SO_4 и массовый состав равновесной жидкой фазы.

Для решения задачи использовать диаграмму растворимости в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ при $50^\circ C$ (таблица 4.11).

Глава V. Кинетика гомогенных химических реакций.

Кинетикой химических реакций называется учение о скорости их протекания и зависимости ее от различных факторов.

При практическом использовании любой реакции скорость, с которой она протекает, играет очень большую роль. Так от скорости химической реакции, применяемой в каком-нибудь производственном процессе, будет зависеть производительность аппарата и, следовательно, количество вырабатываемой продукции. Поэтому очень важно знать, с какой скоростью будет совершаться та или иная реакция в данных условиях и как нужно изменить эти условия, чтобы она протекала с желательной скоростью.

Теоретическое решение вопросов кинетики заключается в том, что изучение их позволяет выяснить многие важные детали химических процессов и глубже понять механизм взаимодействия веществ.

Основной величиной химической кинетики является скорость химической реакции. За скорость химической реакции принимают величину, пропорциональную производной от количества реагирующих веществ по времени (т.е. величину, характеризующую изменение количества вещества в единицу времени) или при постоянном объеме системы – от производной концентрации по времени (т.е. изменения концентрации в единицу времени).

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad \text{или} \quad v = +\frac{dx}{dt}, \quad (1)$$

где v – скорость химической реакции,

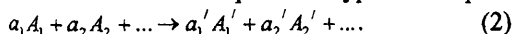
c – концентрация исходного вещества,

x – концентрация продукта реакции в момент времени t .

знак $(-)$ – перед выражением $\frac{dc}{dt}$ означает убыль концентрации реагирующего вещества с течением реакции.

Знак $(+)$ – перед выражением $\frac{dx}{dt}$ означает увеличение продукта реакции с течением реакции.

Напишем стехиометрическое уравнение реакции



По закону действия масс скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов

$$v = K \cdot c_1^{a_1} \cdot c_2^{a_2}, \quad (3)$$

где K – константа скорости реакции или удельная скорость реакции, т.е. скорость отнесенная к единице концентрации,

c_1 – концентрация вещества A_1 ,

c_2 – концентрация вещества A_2 .

$$\text{Или} \quad -\frac{dc}{dt} = K \cdot c_1^{a_1} \cdot c_2^{a_2}.$$

Реакции, протекающие в одну сторону, классифицируются:

- 1) по порядку реакции,
- 2) по молекулярности реакции.

Порядком реакции (n) называется сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции

$$n = a_1 + a_2; \text{ если } a_1=1; a_2=2, \text{ то } n=2.$$

Молекулярность реакции $M = a_1 + a_2$, при $a_1 = a_2 = 1$ $M=2$.

Порядок и молекулярность совпадают только в случае простых реакций, протекающих в соответствии с уравнением реакции.

В подавляющем большинстве случаев молекулярность реакции и порядок ее не совпадают. Объясняется это тем, что стехиометрическое уравнение реакции, описывающее процесс в целом, не в состоянии отразить истинного механизма реакции, протекающего, как правило, в особенности у сложных реакций, через ряд последовательных стадий.

Уравнение (3), связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением реакции.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго и третьего порядка, а также дробного порядка. Выше третьего порядка реакций не бывает, т.к. практически невозможно одновременное столкновение более трех реакционноспособных частичек (куда легче столкнуться двум или трем). Дробный порядок наблюдается у сложных реакций, протекающих через ряд промежуточных стадий, т.е. имеющих более одного элементарного акта. В реакциях нулевого порядка скорость реакции постоянна во времени. Это наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода реагирующего вещества во много раз больше скорости химического взаимодействия (т.е. в таких реакциях скорость не зависит от концентрации реагирующих веществ).

$$v = KC^0 \approx KX^0 \quad (4).$$

По молекулярности реакции подразделяются на моно-, би- и тримолекулярные. Последние вследствие малой вероятности тройных соударений встречаются редко. Реакций дробной молекулярности быть не может.

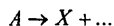
Формальная кинетика рассматривает процесс, не интересуясь механизмом реакции, чисто количественно описывает результат всех стадий, всех превращений, результат всей реакции в целом. Поэтому конечной задачей формальной кинетики является составление уравнения для расчета константы скорости данной реакции, т.е. уравнения, позволяющего в любой момент времени рассчитать скорость реакции как функцию концентрации.

Чтобы найти зависимость между временем и концентрациями реагирующих веществ, необходимо прежде всего составить дифференциальное кинетическое уравнение.

Для составления кинетического уравнения необходимо экспериментально определить порядок реакции по отношению к каждому из реагирующих веществ.

Для этого определяют экспериментальную зависимость концентрации одного из реагирующих веществ от времени (кривую концентрация – время), после чего одним из известных способов вычисляют порядок реакции.

5.1 Реакции первого порядка.



$$-\frac{dc}{dt} = KC$$

$$-\frac{dc}{dt} = K_{(1)} dt$$

$$-\ln c = K_{(1)} t + B$$

$$\text{при } t = 0, B = -\ln C_0$$

$$-\ln C = K_{(1)} t - \ln C_0$$

$$-\ln C = -\ln C_0 + K_{(1)} t \rightarrow \ln \frac{C_0}{C} = K_{(1)} t$$

$$K_{(1)} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}$$

$$K_{(1)} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C},$$

где C_0 - начальная концентрация вещества;

C - концентрация вещества через время t .

Размерность константы скорости 1 – порядка

$K_{(1)} = \text{сек.}^{-1}$ (или мин.^{-1} , час.^{-1}).

Через время полупревращения (или период полураспада) вещества ($t_{\frac{1}{2}}$)

константа скорости выражается следующим образом:

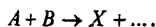
$$K_{(1)} = \frac{2,303}{t_{\frac{1}{2}}} \lg \frac{C}{\frac{C_0}{2}} = \frac{2,303}{t_{\frac{1}{2}}} \lg 2 = \frac{0,693}{t_{\frac{1}{2}}};$$

Константа скорости 1 – порядка $K_{(1)}$ не зависит от концентрации реагирующих веществ.

$$K_{(1)} = \frac{0,693}{t_{\frac{1}{2}}}; \quad (6)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K_{(1)}}. \quad (7)$$

5.2 Реакции второго порядка



$$\frac{dc}{dt} = K_{(2)} (a-x)(b-x)$$

а) если начальные концентрации веществ А и В равны $a = b$, то

$$\frac{dx}{dt} = K_{(2)} (a-x)^2;$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = K_{(2)} dt; \quad \frac{1}{a-x} = K_{(2)} t + 0$$

при $t = 0$, $x = 0$, тогда $B = \frac{1}{a}$;

$$\frac{1}{a-x} = K_{(2)}t + \frac{1}{a}$$

$$K_{(2)} = \frac{x}{ta(a-x)}; \quad (8)$$

Если выразить $K_{(2)}$ через период полупревращения вещества, т.е. $x = \frac{a}{2}$,

$$\text{тогда } K_{(2)} = \frac{\frac{a}{2}}{t_{\frac{1}{2}}a(a-\frac{a}{2})} = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}a};$$

$$K_{(2)} = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}}a}; \quad (9)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_{(2)}a}. \quad (10)$$

б) если начальные концентрации реагирующих веществ не равны $a \neq b$,

$$\text{тогда } \frac{dx}{dt} = K_{(2)}(a-x)(b-x);$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_{(2)}dt;$$

после интегрирования получаем:

$$\frac{1}{(a-b)} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + B = K_{(2)}t.$$

В найдем из условия, что при $t=0$, $x=0$.

$$\frac{1}{a-b} [\ln a - \ln b] = -B.$$

$$B = \frac{1}{a-b} (\ln b - \ln a) = \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b}{a};$$

$$K_{(2)} = \frac{1}{(a-b)t} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] + \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)};$$

$$K_{(2)} = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (11)$$

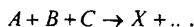
Размерность константы скорости второго порядка

$$K_{(2)} = t^{-1} \cdot M^{-1} \cdot L \quad (\text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{литр})$$

(если концентрация выражена в моль/л).

У реакции второго порядка величина константы скорости зависит от выбора единиц, в которых выражается концентрация.

5.3 Реакции третьего порядка:



$$\frac{dx}{dt} = K_{(3)}(a-x)(b-x)(c-x)$$

Если $a = b = c$, т.е. начальные концентрации реагирующих веществ равны,

$$\text{то } \frac{dx}{dt} = K_{(3)}(a-x)^3, \text{ откуда } \frac{dx}{(a-x)^3} = K_{(3)}dt; \quad K_{(3)} = \frac{1}{2(a-x)^2} + B$$

при $t = 0$, $x = 0$, тогда $B = -\frac{1}{2a^2}$;

$$K_{(3)} = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right] = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = \frac{1}{2t} \left[\frac{a^2 - a^2 + 2ax - x^2}{a^2(a-x)^2} \right] = \frac{x(2a-x)}{2ta^2(a-x)^2};$$

$$K_{(3)} = \frac{x(2a-x)}{2ta^2(a-x)^2}. \quad (12)$$

Выразим K_3 через период полупревращения реагирующих веществ $t_{\frac{1}{2}}$, тогда

$$x = \frac{a}{2}.$$

$$K_{(3)} = \frac{\frac{a}{2}(2a - \frac{a}{2})}{2t_{\frac{1}{2}}a^2(a - \frac{a}{2})^2} = \frac{3}{2t_{\frac{1}{2}} \cdot a^2};$$

$$K_{(3)} = \frac{3}{2t_{\frac{1}{2}} \cdot a^2};$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2K_{(3)} \cdot a^2}. \quad (13)$$

Размерность константы скорости третьего порядка.

$$K_{(3)} = t^{-1} \cdot M^{-1} \cdot L^2 \quad (\text{сек}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{литр}^2)$$

Если начальные концентрации всех реагирующих веществ не равны, то

$$\frac{dx}{dt} = K_{(3)}(a-x)(b-x)(c-x);$$

после интегрирования имеем

$$K_{(3)} = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a'c'} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{a'b'} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{b'c'} \ln \frac{c}{c-x} \right] \quad (14)$$

где $a' = a-b$; $b' = b-c$; $c' = c-a$.

5.4 Методы определения порядка реакции.

5.4.1 Метод Вант – Гоффа.

Этот метод характеризуется тем, что начальные концентрации реагирующих веществ берутся одинаковыми.

Например: $A + B = X$ (продукт)

Если a – начальная концентрация вещества А,

b – начальная концентрация вещества В, то $a=b$.

Обозначим через C_1 и C_2 концентрации этих веществ в различные моменты времени (t_1 и t_2) от начала реакции, а через v_1 и v_2 - скорости реакции, тогда

$$v_1 = -\frac{dc_1}{dt} = KC_1^n; \quad v_2 = -\frac{dc_2}{dt} = KC_2^n.$$

Отношения этих скоростей равно

$$-\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n \text{ или } \lg v_1 - \lg v_2 = n(\lg C_1 - \lg C_2).$$

Из этого уравнения определяем порядок реакции

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (15)$$

Значит для определения порядка реакции по методу Вант – Гоффа исходные концентрации реагирующих веществ берутся одинаковыми и через определенное время от начала реакции определяют концентрацию одного из реагирующих веществ и строят график в координатах $c-t$ и методом графического дифференцирования определяют скорости реакции при любых двух значениях времени. Полученные данные подставляют в уравнение (15) и определяют порядок реакции n .

Пример 1.

При очистке фосфорной кислоты от недоокисленных соединений (фосфорноватистой кислоты H_3PO_2) для производства кормовых фосфатов в качестве окислителя использовали перекись водорода. Определить порядок реакции по методу Вант – Гоффа, если начальная концентрация и окислителя и фосфорноватистой кислоты равнялась $0,735 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а изменение концентрации

H_3PO_2 по времени от начала опыта составляла, в $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$:

10 мин. – 0,56;	15 мин. – 0,495;	20 мин. – 0,425;
25 мин. – 0,385;	30 мин. – 0,33.	

Решение:

Строим график в координатах $c-t$ и методом графического дифференцирования найдем скорости реакции v_1 и v_2 при двух значениях времени (например, при $t=10$ мин. и $t=30$ мин.).

Для этого через точки 10 и 30 на оси абсцисс восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с кривой (см. рис. 1). В точках пересечения М и N строим касательную к этой кривой и по тангенсу угла наклона к положительному направлению оси абсцисс определяем скорость v_1 (соответствует точке М) и v_2 (соответствует точке N).

Из рис. 1 следует, что $v_1 = \frac{0,71 - 0,56}{10} = 0,015$

$$\lg v_1 = \lg 0,015 = -1,83.$$

$$v_2 = \frac{0,59 - 0,33}{30} = 0,0086; \lg v_2 = \lg 0,0086 = -2,06$$

через 10 минут от начала опыта концентрация H_3PO_2 равнялась согласно условию примера

$C_1 = 0,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а через 30 минут – $C_2 = 0,33 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Тогда $\lg C_1 = \lg 0,56 = -0,252$; $\lg C_2 = \lg 0,33 = -0,481$

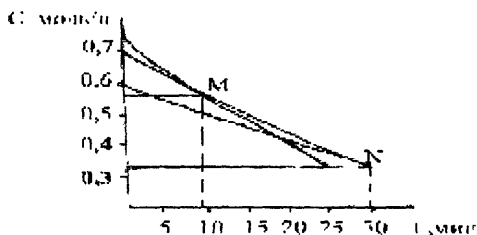


Рис. 5.1

Теперь можно определить порядок реакции

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2} = \frac{-1,83 - (-2,06)}{-0,252 - (-0,481)} = \frac{0,23}{0,229} \approx 1$$

Значит порядок реакции равен первому.

Можно было бы скорости v_1 и v_2 определить, непосредственно замерив угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс. Но в этом случае приходится вводить коэффициент ζ , учитывающий соотношение масштабов по оси абсцисс, к масштабу по оси ординат. В общем случае скорость реакции равна $v = \text{tg} \alpha / \zeta$. В нашем примере $\alpha_1 = 37^\circ$, $\alpha_2 = 22^\circ$, а

$$\zeta = \frac{1 \div 5}{1 \div 0,1} = 0,2$$

$$\text{Тогда } v_1 = \text{tg} \alpha_1 / \zeta = 0,75 \cdot 0,02 = 0,015$$

$$v_2 = \text{tg} \alpha_2 / \zeta = 0,43 \cdot 0,02 = 0,0086$$

Т.е. получим точно такие же значения.

5.4.2 Метод подстановки экспериментальных данных в соответствующие уравнения.

Согласно этого метода необходимо последовательно подставлять экспериментальные данные в соотношения, выведенные для реакций различных порядков (1, 2, 3 или нулевого порядка) и выбирать, какое из них выполняется (должно наблюдаться постоянство константы, полученной подстановкой опытных данных в соответствующее уравнение). Если опытные данные не удовлетворяют ни одному из этих уравнений, значит реакция имеет более сложное кинетическое уравнение (дробный порядок).

Пример 2.

Реакция восстановления соединений мышьяка до элементарного состояния фосфорноватистой кислотой применяется для выделения мышьяка из реакционных растворов, а также для аналитического определения малых

количеств мышьяка. Известно, что рассматриваемая реакция протекает при нагревании только в солянокислых растворах.

Определить константу скорости и порядок реакции по As, если процесс восстановления протекал при $T=371^{\circ}\text{K}$. Концентрации начальные в растворе $[\text{As(III)}]=0,735 \cdot 10^{-2}$ моль/л.; $[\text{HCl}]=3,0$ моль/л.; $[\text{H}_3\text{PO}_2]=0,25$ моль/л. Изменение концентрации $[\text{As(III)}]$ по времени представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение концентрации As(III) по времени.

t, мин	0	10	15	20	25	30
As(III) $\cdot 10^2$ моль/л	0,735	0,560	0,495	0,425	0,385	0,330

Рассчитать константу скорости и порядок реакции по $[\text{As(III)}]$.

Решение:

Как видим в реакционной смеси концентрации $[\text{H}_3\text{PO}_2]$ и $[\text{HCl}]$ намного превышают концентрацию As(III) (в 34-400 раз). Поэтому можно считать, что концентрации H_3PO_2 и HCl остаются постоянными в течение опыта. Поэтому кинетическое уравнение восстановления $[\text{As(III)}]$ можно записать как

$$\frac{d[\text{As(III)}]}{dt} = K[\text{As(III)}]^n.$$

Для определения порядка реакции воспользуемся методом подстановки результатов опытов в соответствующие уравнения. Подставим данные

экспериментов в кинетическое уравнение реакции 1 – го порядка $K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C}$

и сведем полученные результаты в таблицу 2.

Таблица 2.

Расчет константы скорости превого порядка
 $[\text{HCl}]=3,0$ моль/л; $[\text{H}_3\text{PO}_2]=0,25$ моль/л; $T=371^{\circ}\text{K}$.

t, мин	Концентрация, $C_{\text{As}} \cdot 10^2$ моль/л	$\frac{C_0}{C}$	$\ln \frac{C_0}{C}$	$2,303 \lg \frac{C_0}{C}$	$K \cdot 10^2$ мин $^{-1}$
0	0,735	-	-	-	-
10	0,560	1,31	0,117	0,269	2,69
15	0,495	1,485	0,172	0,396	2,63
20	0,425	1,76	0,246	0,566	2,82
25	0,385	1,91	0,286	0,647	2,58
30	0,330	2,223	0,348	0,802	2,66

$$K_{\text{ср}} = 2,68 \cdot 10^{-2} \text{ мин.}^{-1}$$

Равенство значений констант при любом времени превращения указывает на то, что порядок реакции по $[\text{As(III)}]$ соответствует первому.

5.4.3 Метод графического дифференцирования.

Если в реакции принимает участие одно исходное вещество, то скорость его расходования в реакции n -го порядка записывается в виде уравнения $-\frac{dc}{dt} = KC^n$.

Уравнение может быть непосредственно использовано для определения порядка реакции. Для этого запишем его в виде

$$\lg \left[\frac{dc}{dt} \right] = \lg v = \lg K + n \lg C \quad (22)$$

Скорость реакции может быть определена графическим дифференцированием кинетической кривой. Зависимость $\lg v - \lg C$ представляет собой прямую линию, угловой коэффициент наклона которой дает порядок реакции (n).

Пример 3.

Определить порядок реакции восстановления $As(III)$ фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде (условие в примере 2) методом графического дифференцирования $\lg \left[\frac{dc}{dt} \right] = \lg v = \lg K + n \lg C$, $v = \frac{d[As(III)]}{dt} = K[As(III)]^n$.

$$10 \text{ мин. } v_1 = 2,69 \cdot 10^{-2} \cdot 0,56 = 0,015$$

$$15 \text{ мин. } v_2 = 2,63 \cdot 10^{-2} \cdot 0,495 = 0,013$$

$$20 \text{ мин. } v_3 = 2,82 \cdot 10^{-2} \cdot 0,425 = 0,0119$$

$$25 \text{ мин. } v_4 = 2,58 \cdot 10^{-2} \cdot 0,385 = 0,0099$$

$$30 \text{ мин. } v_5 = 2,66 \cdot 10^{-2} \cdot 0,33 = 0,0087$$

$$\lg v_1 = \lg 0,015 = 1,1761 - 3 = -1,8239$$

$$\lg v_2 = \lg 0,013 = 1,1139 - 3 = -1,8861$$

$$\lg v_3 = \lg 0,0119 = 2,0755 - 4 = -1,9245$$

$$\lg v_4 = \lg 0,0099 = 1,9956 - 4 = -2,004$$

$$\lg v_5 = \lg 0,0087 = 1,9395 - 4 = -2,06$$

$$\lg C_1 = \lg 0,56 = 1,7482 - 2 = -0,252$$

$$\lg C_2 = \lg 0,495 = 2,6946 - 3 = -0,305$$

$$\lg C_3 = \lg 0,425 = 2,6284 - 3 = -0,372$$

$$\lg C_4 = \lg 0,385 = 2,5855 - 3 = -0,414$$

$$\lg C_5 = \lg 0,33 = 1,5185 - 2 = -0,481$$

Строим график в координатах $\lg v - \lg C$ (рис. 2).

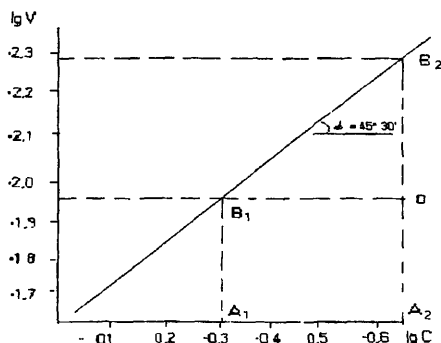


Рис. 5.2

Определяем угловой коэффициент, который и будет порядком реакции. На оси абсцисс берем любые две точки, соответствующие двум различным $\lg C$ (например, $A_1 = -0,33$ и $A_2 = -0,66$) и восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с прямой (точки B_1 и B_2 , которые соответствуют двум значениям $\lg V_1$, соответственно $-1,92$ и $-2,25$).

Определяем порядок реакции

$$n = \frac{B_2 O}{B_1 O} = \frac{-2,25 - (-1,92)}{-0,66 - (-0,33)} = 1.$$

Можно определить порядок реакции и через $\operatorname{tg} \alpha$, только в этом случае следует ввести коэффициент, учитывающий соотношение масштабов по оси абсцисс и ординат.

$$N = \operatorname{tg} \alpha \cdot \zeta; \quad \zeta = \frac{1 \div 0,1}{1 \div 0,1} = 1, \quad \alpha = 45^\circ 30'$$

$$n = (\operatorname{tg} 45^\circ 30') \cdot 1 = 1.$$

5.4.4 Определение времени полупревращения.

Известно, что для реакции первого порядка время полупревращения вещества ($t_{\frac{1}{2}}$) не зависит от начальной концентрации реагирующих веществ

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{K}; \quad (16),$$

для реакции второго порядка время полупревращения обратно пропорционально начальной концентрации реагирующих веществ

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK} \quad (17),$$

для реакции третьего порядка время полупревращения пропорционально квадрату начальной концентрации реагирующих веществ

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2Ka^2}; \quad (18).$$

Пример 4.

Фосфористая кислота (H_3PO_3) окисляется до фосфорной кислородом воздуха в присутствии палладиевого катализатора. Определить порядок реакции, если начальные концентрации фосфористой кислоты равны 0,5; 1,0; 2,0 моль/л, а через 25 минут контакта концентрации H_3PO_3 стали соответственно 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л.

Решение:

Так как за одно и то же время (25 минут) прореагировало ровно половина исходного вещества при различных исходных концентрациях, то эти 25 минут являются временем полупревращения вещества и оно не зависит от концентрации исходного вещества, т.е. реакция окисления H_3PO_3 кислородом воздуха по фосфористой кислоте относится к реакции первого порядка.

Действительно, если мы найдем константу скорости этой реакции, то она для всех исходных концентраций H_3PO_3 будет иметь постоянную величину

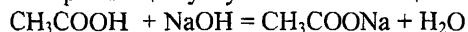
$$K_1 = \frac{2,303}{25} \lg \frac{0,5}{0,25} = 0,0277 \text{ мин.}^{-1}$$

$$K_2 = \frac{2,303}{25} \lg \frac{1,0}{0,5} = 0,0277 \text{ мин.}^{-1}$$

$$K_3 = \frac{2,303}{25} \lg \frac{2,0}{1,0} = 0,0277 \text{ мин.}^{-1}$$

Пример 5.

Нейтрализация уксусной кислоты щелочью протекает по реакции



Определить порядок реакции, если константа скорости равна 5,4, а исходные концентрации уксусной кислоты равны 0,005; 0,014 0,02 и 0,04 моль/л.

Решение:

Определим время полупревращения исходя из уравнения (17) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{aK}$; если это время будет обратно пропорционально начальной концентрации уксусной кислоты, то значит данная реакция относится к реакции второго порядка.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{5,4 \cdot 0,005} = 37,04 \text{ мин}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{5,4 \cdot 0,014} = 18,52 \text{ мин}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{5,4 \cdot 0,02} = 9,26 \text{ мин}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{5,4 \cdot 0,04} = 4,63 \text{ мин}$$

Сведем данные в таблицу 3.

Таблица 3.

Зависимость $t_{\frac{1}{2}}$ от начальной концентрации уксусной кислоты.

C_0 , моль/л.	0,005	0,01	0,02	0,04
$t_{\frac{1}{2}}$, мин.	37,04	18,52	9,26	4,63

Из этих данных видно, что с увеличением концентрации уксусной кислоты в 2 раза время полупревращения снижается в 2 раза, т.е. наблюдается обратная пропорциональная зависимость времени полупревращения от концентрации. Значит эта реакция второго порядка.

Пример 6.

Окисление гидрофосфит-иона в фосфит-ион протекает в сильно щелочной среде.

Определить порядок реакции, если константа скорости реакции при $T=363^{\circ}\text{K}$ равна 0,2, а исходные концентрации гипохлорит-иона равны 1,0; 2,0; 4,0; и 6,0 $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$.

Решение:

Определим время полупревращения гипохлорит-иона в фосфит-ион по уравнению (18) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2Ka^2}$. Если это время будет обратно пропорционально квадрату концентрации гипохлорит-иона, то значит эту реакцию можно отнести к третьему порядку.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \cdot 0,2 \cdot 1^2} = 7,5 \text{ мин.}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \cdot 0,2 \cdot 2^2} = 1,875 \text{ мин.}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \cdot 0,2 \cdot 4^2} = 0,4687 \text{ мин.}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2 \cdot 0,2 \cdot 6^2} = 0,2083 \text{ мин.}$$

Сведем данные в таблицу 4.

Таблица 4.

Зависимость $t_{\frac{1}{2}}$ от начальной концентрации гипохлорит-иона.

C_0 , $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$	1,0	2,0	4,0	6,0
$t_{\frac{1}{2}}$, мин.	7,5	1,875	0,4687	0,2083

Из этих данных видно, что с увеличением концентрации гипохлорит-иона в два раза, время полупревращения снижается в 4 раза, т.е. наблюдается

обратно пропорциональная квадрату концентрации исходного вещества. Значит реакция окисления гипофосфит-иона до фосфит-иона в сильно щелочной среде относится к реакции третьего порядка.

5.4.5 Графический метод определения порядка реакции.

Порядок реакции можно определить, если построить графики, откладывая по одной оси различные функции от концентрации, а по другой время.

Если получается прямая линия в координатах $\lg C-t$ (или $\lg \frac{C_0}{C}$), то это значит, что реакция относится к первому порядку.

Если получается прямая линия в координатах $\frac{1}{C}-t$, то это значит, что реакция относится ко второму порядку.

Если получается прямая линия в координатах $\frac{1}{C^2}-t$, то эта реакция третьего порядка.

Пример 7.

Разложение пятиоксида азота протекает по уравнению $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$.

Определить порядок реакции, если изменение концентрации N_2O_3 в газе от времени выражается следующим образом:

t, мин	30	60	90	120
$C_{N_2O_3}$	1,374	1,889	2,597	3,571

Решение:

Построим график в координатах $\lg C-t$, для чего переведем концентрации $C_{N_2O_3}$ в $\lg C_{N_2O_3}$

t, мин	30	60	90	120
$\lg C_{N_2O_3}$	0,1381	0,2763	0,4145	0,5527

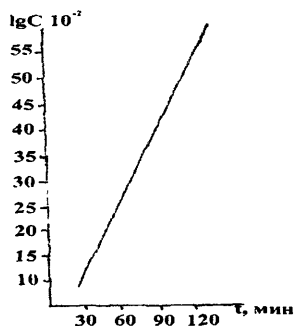


Рис. 5.3

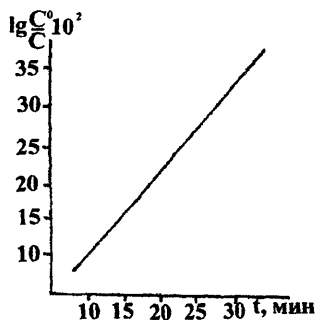


Рис. 5.4

Все точки (рис. 3) лягут на прямую линию, значит реакция разложения пятиоксида азота на оксид азота и кислород относится к первому порядку.

Пример 8.

Определить графическим методом порядок реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде (условие примера 2).

Решение:

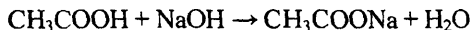
По данным таблицы 2 примера 2 определяем изменение $\ln \frac{C_0}{C}$ от t (рис. 4).

t, мин	10	15	20	25	30
$\ln \frac{C_0}{C}$	0,117	0,172	0,246	0,286	0,348

Строим график в координатах $\ln \frac{C_0}{C} - t$ (рис. 4). Все точки лягут на прямую линию. Значит порядок реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде по мышьяку соответствует первому.

Пример 9.

Реакция нейтрализации уксусной кислоты едким натром протекает по реакции



Изменение концентрации уксусной кислоты по времени представляется следующим образом

t, мин	10	15	20	25
$C, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	0,018	0,012	0,009	0,007

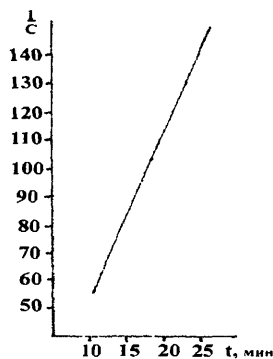


Рис. 5.5

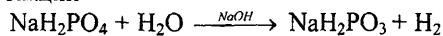
Определить порядок реакции.

Решение:

Построим график в координатах $\frac{1}{c} - t$ для чего определим изменение обратной концентрации от времени реакции. График в координатах $\frac{1}{c} - t$ представляет собой прямую линию (рис. 5). Значит эта реакция относится ко второму порядку.

Пример 10.

Окисление гипофосфита натрия водой протекает в сильно щелочной среде по реакции



Определить порядок реакции, если изменение концентрации гипофосфита натрия по времени выглядит следующим образом :

t, мин	10	20	30	40
c, моль/л	0,8	0,47	0,37	0,315

Решение:

Построим график в координатах $\frac{1}{c^2} - t$, для чего определим изменение $\frac{1}{c^2}$ от времени реакции.

t, мин	10	20	30	40
$1/c^2$, моль/л	1,56	4,5	7,4	10

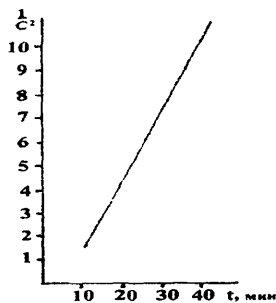


Рис.5.6

График в координатах $\frac{1}{C^2} - t$ представляет собой прямую линию (рис. 6).

Значит эта реакция третьего порядка.

5.4.6 Определение порядка реакции по методу Оствальда-Нойеса.

Метод характеризуется тем, что концентрации реагирующих веществ кроме того вещества, порядок по которому определяют, берутся с большим избытком (в 10 и более раз по сравнению с теоретически необходимым по условию реакции). Таким образом, создают условия, при которых практически изменяется концентрация одного вещества, а остальные вещества практически не меняют свои концентрации (т.е. их изменениями можно пренебречь)

Например, $n_1A + n_2B + n_3C \rightarrow X$ (продукт)

$$v = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

Если собираются определять порядок реакции по компоненту А, то концентрации компонентов В и С берут с избытком в десять и более раз по сравнению с стехиометрическим количеством. Тогда скорость реакции запишется следующим образом:

$$v = K_1 \cdot C_A^{n_1}, \text{ (где } K_1 = K \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3} \text{)}.$$

Порядок реакции по компоненту А (n_1) определяют одним из известных способов (методом подстановки в соответствующее уравнение, графическим дифференцированием, методом Вант-Гоффа и т.д.). Далее порядок реакции по компоненту В определяют беря в большом избытке компоненты А и С.

$$v = K_2 \cdot C_B^{n_2}, \text{ (где } K_2 = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_C^{n_3} \text{)}.$$

Порядок реакции по компоненту С определяют при большом избытке компонентов А и В.

$$v = K_3 \cdot C_C^{n_3}, \text{ (где } K_3 = K \cdot C_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \text{)}.$$

Общий порядок реакции определяют суммированием $n_1 + n_2 + n_3 = n$

5.4.7 Примеры на определение порядка реакций.

Пример 11.

Определить порядок реакции восстановления трехвалентного As (III) фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде (условия примера 2) методом Вант-Гоффа.

Решение:

Воспользуемся значениями $\lg V$ и $\lg C$ из примера 3. Подставляя эти значения в формулу (15) $n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2}$ легко определить порядок реакции.

Так, если подставим в эту формулу значения логарифма скорости и логарифма концентрации, полученные через 10 и 15 минут от начала опыта, то получим

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg C_1 - \lg C_2} = \frac{-1,8232 - (-1,8861)}{-0,252 - (-0,0305)} = 1,17$$

если подставим в эту формулу значения логарифма скорости и логарифма концентрации, полученные через 10 и 30 минут от начала опыта, то получим

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_3}{\lg C_1 - \lg C_3} = \frac{-1,8239 - (-2,06)}{-0,252 - (-0,481)} = 1,03$$

т.е. в обоих случаях порядок реакции по As(III) равен первому.

Таким образом, порядок реакции по As(III), найденный тремя разными способами (способом подстановки – пример 2, способом графического дифференцирования – пример 3 и методом Вант-Гоффа – рассматриваемый пример), дал одни и те же результаты, т.е. порядок реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой по мышьяку равен первому.

Пример 12.

Исследовано влияние концентрации фосфорноватистой кислоты $[H_3PO_2]$ на скорость реакции восстановления As(III) при постоянных начальных концентрациях соляной кислоты. Результаты, полученные при $T=371^\circ K$ и начальных концентрациях HCl 2,0; 3,0 и 4,8 моль/л приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Влияние концентрации H_3PO_2 на скорость реакции восстановления As(III) в солянокислой среде ($T=371^\circ K$).

№ п/п	[HCl] моль/л	[H ₃ PO ₂] моль/л	[As(III)]·10 ² моль/л	K·10 ² , мин ⁻¹
1.	2,0	0,25	1,56	0,81
2	2,0	0,5	1,44	1,97
3.	2,0	0,625	1,06	2,26
4.	2,0	0,72	1,04	3,79
5.	3,0	0,125	0,7	1,06
6.	3,0	0,25	0,88	2,2
7	3,0	0,375	1,02	4,99
8.	3,0	0,5	0,74	5,27
9	3,0	0,75	0,95	8,0
10	4,25	0,125	0,99	7,21
11.	4,25	0,250	1,04	18,1
12.	4,25	0,5	1,03	43,4
13.	4,25	0,75	1,03	64,7

Определить порядок реакции по $[H_3PO_2]$.

Так как порядок реакции восстановления мышьяка фосфорноватистой кислотой по As(III) равен первому (см. примеры 2, 3 и 11), то это означает, что константа скорости не зависит от начальной концентрации As(III). Поэтому в опыте взяты разные концентрации As(III).

Решение:

На основании данных таблицы 5 построим графики зависимости $\lg K$ от $\lg[H_3PO_2]$ и по тангенсу угла наклона определим порядок реакции по фосфорноватистой кислоте. Для этого из данных таблицы 5 вычислим логарифмы скорости и концентрации $[H_3PO_2]$

$$\lg K = \lg 0,81 \cdot 10^{-2} = 1,9085 - 4 = -2,0915$$

$$\lg K = \lg 1,97 \cdot 10^{-2} = 0,2945 - 2 = -1,7055$$

$$\lg K = \lg 2,26 \cdot 10^{-2} = 0,3441 - 2 = -1,6459$$

$$\lg K = \lg 3,79 \cdot 10^{-2} = 0,5786 - 2 = -1,4214$$

$$[HCl] = 2,0 \text{ моль/л}$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,25 = 1,3979 - 2 = -0,6021$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,50 = 1,6990 - 2 = -0,3010$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,625 = 1,7959 - 3 = -0,2041$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,75 = 1,8751 - 2 = -0,1241$$

$$\lg K = \lg 1,06 \cdot 10^{-2} = 0,0253 - 2 = -1,9747$$

$$\lg K = \lg 2,2 \cdot 10^{-2} = 0,3424 - 2 = -1,6576$$

$$\lg K = \lg 4,99 \cdot 10^{-2} = 0,6981 - 2 = -1,3019$$

$$\lg K = \lg 5,27 \cdot 10^{-2} = 0,7218 - 2 = -1,2782$$

$$\lg K = \lg 8 \cdot 10^{-2} = 0,9031 - 2 = -1,0969$$

$$[HCl] = 3,0 \text{ моль/л}$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,125 = 2,0969 - 3 = -0,9039$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,25 = 1,3979 - 2 = -0,6021$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,375 = 2,5740 - 3 = -0,426$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,50 = 1,6990 - 2 = -0,3010$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,75 = 1,8751 - 2 = -0,1249$$

$$\lg K = \lg 7,21 \cdot 10^{-2} = 0,8579 - 2 = -1,1421$$

$$\lg K = \lg 18,1 \cdot 10^{-2} = 1,2577 - 2 = -0,7423$$

$$\lg K = \lg 43,4 \cdot 10^{-2} = 1,6375 - 2 = -0,3625$$

$$\lg K = \lg 64,7 \cdot 10^{-2} = 1,8109 - 2 = -0,1891$$

$$[HCl] = 4,25 \text{ моль/л}$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,125 = -0,9039$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,250 = -0,6021$$

$$\lg[H_3PO_2] = \lg 0,50 = -0,3010$$

$$\lg[\text{H}_3\text{PO}_2] = \lg 0,75 = -0,1249$$

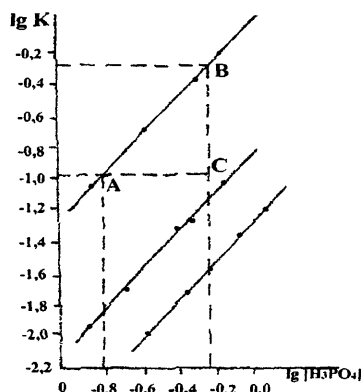


Рис. 5.7 График зависимости $\lg K - \lg[\text{H}_3\text{PO}_2]$

- 1- $[\text{HCl}] = 2,0$ моль/л;
- 2- $[\text{HCl}] = 3,0$ моль/л;
- 3- $[\text{HCl}] = 4,25$ моль/л;

Теперь построим график зависимости $\lg K - \lg[\text{H}_3\text{PO}_2]$ (см. рис. 7). Получились три параллельные линии, угловые коэффициенты которых равны и определяют порядок реакции по концентрации H_3PO_2 .

Определим угловой коэффициент прямой 3.

$$n = \frac{BC}{AC} = \frac{B_1O - A_1O}{A_1C - A_1A} = \frac{-0,28 - (-0,98)}{-0,2 - (-0,8)} = \frac{0,7}{0,6} \approx 1.$$

Угловой коэффициент равен 1, значит порядок реакции по фосфорноватистой кислоте равен первому.

Ранее мы определили (примеры 2, 3, 11), что порядок реакции по фосфорноватистой кислоте, который также равен первому. Следовательно, скорость реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой при постоянной начальной концентрации HCl описывается уравнениями второго порядка.

$$-\frac{d[\text{As(III)}]}{dt} = K_{\text{эст}} \cdot [\text{As(III)}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_2]$$

Пример 13.

Определить влияние концентрации соляной кислоты на скорость реакции восстановления мышьяка фосфорноватистой кислотой, если дана графическая зависимость логарифма константы скорости псевдопервого порядка $\lg K$ от логарифма средней ионной активности соляной кислоты a_{HCl} для различных температур при начальной концентрации фосфорноватистой кислоты 0,25 моль/л. (рис.8).

Решение:

На рис.8 имеем три параллельные линии (1, 2, 3), угловые константы которых соответствуют порядку реакции по активности соляной кислоты.

Определим угловой коэффициент прямой 3.

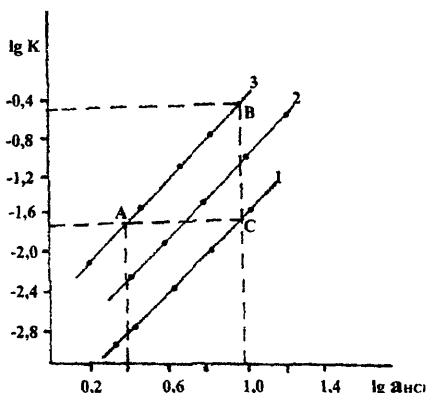


Рис. 5.8 Зависимость константы скорости псевдопервого порядка от логарифма активности соляной кислоты

$[\text{H}_3\text{PO}_2] = 0,25$ моль/л;

1 - $T = 353^\circ\text{K}$; 2 - $T = 371^\circ\text{K}$; 3 - $T = 397^\circ\text{K}$.

$$n = \frac{BC}{AC} = \frac{B_1O - A_1O}{A_1C - A_1A} = \frac{-0,55 - (-1,75)}{1,0 - 0,4} = \frac{1,2}{0,6} = 2$$

Угловой коэффициент равен двум, значит порядок реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде равен двум (т.е. скорость реакции восстановления As(III) фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде прямо пропорциональна квадрату активности соляной кислоты).

5.5 Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации.

Скорость химической реакции возрастает с увеличением температуры.

Зависимость скорости от температуры выражается величиной температурного коэффициента, который определяют как возрастание скорости при увеличении температуры на 10° :

$$a_{(T)} = \frac{V_{(T+10)}}{V_{(T)}},$$

где a_T - температурный коэффициент

$V_{(T)}$ - скорость реакции при температуре, $T^{\circ}\text{K}$

$V_{(T+10)}$ - скорость реакции при температуре, $(T+10)^{\circ}\text{K}$.

Если $a_{(T)}=1,2+1,4$, то говорят, что процесс находится в диффузионной области (т.е. скорость всего процесса лимитирует перенос – диффузия реагентов).

Если $a_{(T)}=2+4$, то говорят, что процесс протекает в кинетической области (т.е. скорость всего процесса лимитирует скорость химической реакции).

Но обычно для выражения зависимости скорости реакции от температуры используют уравнение Аррениуса

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (23)$$

где K - константа скорости

K_0 - предэкспоненциальный множитель, определяющий число соударений (по теории активных соударений)

E – энергия активации

R – газовая постоянная

T – температура, $^{\circ}\text{K}$; e – основание натурального логарифма.

Поскольку концентрация реагирующих веществ не зависит от температуры, то такое же соотношение получается и непосредственно для скорости процесса.

$$v = K[A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2} = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2};$$

$$v = v_0 e^{-\frac{E}{RT}}; \quad (24)$$

где $v_0 = K_0 [A]^{n_1} \cdot [B]^{n_2}$

$[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ;

n_1 и n_2 - их стехиометрические коэффициенты.

Иногда уравнение Аррениуса пишут в виде

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (25)$$

где $A = -\frac{E}{R}$; $B = \ln K_0$.

Энергия активации – это то избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной для данной реакции), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию.

Постоянные A и B в уравнении Аррениуса могут быть определены, если известны константы скорости данной реакции при двух температурах K_{T_1} и K_{T_2}

$$\begin{aligned} \ln K_{T_1} &= \frac{A}{T_1} + B \\ \ln K_{T_2} &= \frac{A}{T_2} + B \end{aligned} \quad \text{или} \quad \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (26)$$

Определив A , можно определить E .

Обычно для нахождения E измеряют константу скорости не менее, чем при четырех температурах. При этом, если для рассматриваемой реакции

применимо уравнение Аррениуса (простая реакция), то $\lg K$ должен линейно зависеть от $\frac{1}{T}$ (рис.9).

По наклону этой прямой определяют энергию активации по формуле

$$E = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \alpha \cdot \xi \quad (27)$$

где α - угол наклона прямой к оси абсцисс.

ξ - отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат.

Для сложных реакций уравнение Аррениуса оказывается неприменимым. В этих случаях тем не менее пользуются формулами:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \text{ и } v = v_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

для выражения зависимости скорости реакции от температуры, но при этом величины K_0 , v_0 и E считаются переменными, т.е. функциями температуры.

В этом случае энергия активации находится по наклону касательной к кривой, изображающей зависимость $\lg K - \frac{1}{T}$, в соответствующей точке (рис.

10).

$$E_1 = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \alpha_1 \cdot \xi ;$$

$$E_2 = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \alpha_2 \cdot \xi ;$$

(т.с. для каждой температуры будет своя энергия активации).

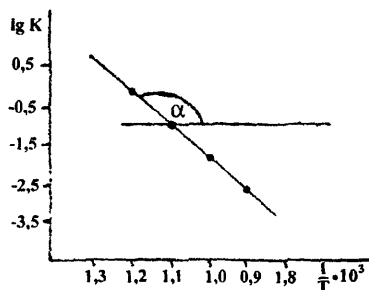


Рис. 5.9 График зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для простых реакций.

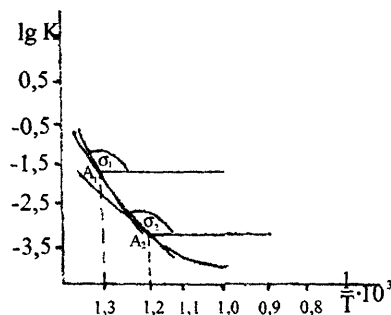


Рис. 5.10 График зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для сложных реакций.

5.6 Примеры решения задач.

Пример 14.

Реакция восстановления мышьяка фосфорноватистой кислотой в солянокислой среде протекает по уравнению второго порядка

$$-\frac{d[As(III)]}{dt} = K \cdot [H_3PO_2] \cdot [As(III)]$$

Зависимость константы скорости второго порядка от температуры при различных начальных концентрациях соляной кислоты представлена в таблице 6.

Найти исходя из этих данных энергию активации, предэкспоненциальный фактор константы скорости (K_0) второго порядка и энтропии активации реакции восстановления мышьяка.

Таблица 6.

Влияние температуры на константы скорости второго порядка -

$$-\frac{d[As(III)]}{dt} = K \cdot [H_3PO_2] \cdot [As(III)]$$

T, °K	K · 10 ² , л/моль мин		
	[HCl]=1,5	[HCl]=2,0	[HCl]=3,0
353	0,265	0,91	1,55
371	-	4,00	10,07
397	3,44	6,52	52,0
425	64,5	139	207

Решение:

Для определения энергии активации построим кривые зависимости логарифма константы скорости реакции второго порядка от обратной температуры согласно данных таблицы 6.

Из рисунка 11 видно, что наклон кривых $\lg K - \frac{1}{T}$ не зависит от начальной концентрации $[HCl]$. Среднее значение энергии активации, вычисленное по наклону кривых $\lg K - \frac{1}{T}$, составляет

$$E_1 = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg \alpha_1 \cdot \xi = 8,314 \cdot 2,303 \cdot 1,1 \cdot \frac{1 + 0,1 \cdot 10^{-3}}{1 + 0,4} = 84,2 \text{ Кдж / моль}.$$

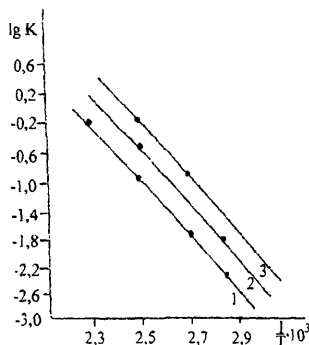


Рис. 5.11 Кривые зависимости логарифма константы скорости второго порядка от обратной температуры

1 - $[HCl]=1,5$ моль/л; 2 - $[HCl]=2$, моль/л; 3 - $[HCl]=3,0$ моль/л.

Предэкспоненциальные факторы константы скорости второго порядка, рассчитанные из уравнения $K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, составляют $3,8 \cdot 10^9$; $2,0 \cdot 10^9$ и $0,59 \cdot 10^9$ л/моль сек, соответственно в растворах 3,0 н; 2,0 н и 1,5 н соляной кислоты. Таким образом, концентрация HCl не влияет на энергию активации, а влияет на предэкспоненциальный фактор.

По найденным значениям предэкспоненциального фактора из уравнения

$$K_0 = \left(\frac{RT}{Nh} \right) \cdot e^{\Delta S / K}$$

вычисляем энтропии активации ΔS , которые составляют -18,9; -16,5 и -15,2 э.е. соответственно в 1,5; 2,0 и 3,0 н растворах HCl .

Пример 15.

При каталитическом окислении фосфористой кислоты кислородом воздуха при 298°K и 313°K изменение концентрации H_3PO_3 по времени выглядит следующим образом:

T, °K, t мин.	3	5	7	10	15
298	13,43/82	11,58/82	8,32/82	7,07/82	1,07/82
313	10,05/82	9,48/82	5,78/82	3,64/82	0,87/82

Определить константу скорости, порядок реакции и энергию активации реакции, если исходная концентрация $\text{H}_3\text{PO}_2 = \frac{20}{82}$ моль/л.

Решение:

Методом подстановки результатов опытов в соответствующие кинетические уравнения определим порядок и константу скорости.

Подставим экспериментальные данные в кинетическое уравнение реакции первого порядка.

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_0}{C}$$

тогда имеем для $T=298^\circ\text{K}$

$$K_1 = \frac{2,303}{3} \cdot \lg \frac{20}{13,43} = 0,76 \cdot \lg 1,48 = 0,1$$

$$K_2 = \frac{2,303}{5} \cdot \lg \frac{20}{11,58} = 0,46 \cdot \lg 2,72 = 0,1$$

$$K_3 = \frac{2,303}{7} \cdot \lg \frac{20}{8,32} = 0,32 \cdot \lg 2,4 = 0,1$$

$$K_4 = \frac{2,303}{10} \cdot \lg \frac{20}{7,07} = 0,23 \cdot \lg 2,82 = 0,1$$

$$K_{\text{ср}} = 0,1 \text{ мин}^{-1}$$

Для $T = 313^\circ\text{K}$

$$K_1 = \frac{2,303}{3} \cdot \lg \frac{20}{10,05} = 0,76 \cdot \lg 2 = 0,22$$

$$K_2 = \frac{2,303}{5} \cdot \lg \frac{20}{9,48} = 0,46 \cdot \lg 2,1 = 0,17$$

$$K_3 = \frac{2,303}{7} \cdot \lg \frac{20}{5,78} = 0,32 \cdot \lg 3,46 = 0,17$$

$$K_4 = \frac{2,303}{10} \cdot \lg \frac{20}{3,64} = 0,23 \cdot \lg 5,49 = 0,17$$

$$K_5 = \frac{2,303}{15} \cdot \lg \frac{20}{0,87} = 0,15 \cdot \lg 22,98 = 0,2$$

$$K_{\text{ср}} = 0,182 \text{ мин}^{-1}$$

Значит реакция окисления H_3PO_2 кислородом воздуха является реакцией первого порядка по окисляемому компоненту (H_3PO_2). Константа скорости при $T=298^\circ\text{K}$ равна $0,1 \text{ мин}^{-1}$, а при $T=313^\circ\text{K}$ равна $0,182 \text{ мин}^{-1}$.

Зная константы скорости при двух температурах можно найти энергию активации реакции окисления H_3PO_2 по уравнению:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1};$$

$$2,303 \lg \frac{0,182}{0,1} = \frac{E \cdot (313 - 298)}{8,314 \cdot 313 \cdot 298},$$

$$E = \frac{2,303 \cdot \lg \frac{0,182}{0,1} \cdot 8,314 \cdot 313 \cdot 298}{(313 - 298)} = \frac{2,303 \cdot 0,2601 \cdot 8,314 \cdot 313 \cdot 298}{15} = 30,956 \text{ КДж / моль}$$

Пример 16.

Гипофосфит - ион в сильнощелочной среде окисляется кислородом воды до фосфит-иона по реакции: $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_3\text{PO}_3$.

Скорость этой реакции описывается следующим кинетическим уравнением: $-\frac{d[\text{H}_3\text{PO}_2]}{dt} = K \cdot [\text{H}_3\text{PO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^2$.

В промышленных условиях эту реакцию желательно проводить в проточном реакторе идеального смешения. В реакцию нужно непрерывно подавать с одинаковыми объемными скоростями два потока жидкости, в одном из которых содержится $1,6 \text{ кмоль/м}^3$ гипофосфита натрия, а в другом – 10 кмоль/м^3 едкого натра.

Определить, с какой скоростью необходимо подавать каждый раствор, чтобы за время пребывания в аппарате прореагировало 95% NaH_2PO_2 , если константа скорости реакции при $T=363^\circ\text{K}$ равна $83,35 \cdot 10^{-5} (\text{м}^3)^2 \text{ кмоль}^2/\text{мин.}$, а объем реактора 5 м^3 .

Решение:

Концентрации реагирующих веществ в точке смешения на входе в реактор соответственно равны:

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} = 0,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}, \quad C_{\text{NaOH}} = 5,0 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}.$$

При степени превращения гипофосфита натрия 95%, концентрация веществ в реакторе, а значит и в потоке, который выходит из аппарата, должны быть равны:

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} = 0,8 - 0,8 \cdot 0,95 = 0,04 \text{ кмоль/м}^3$$

$$C_{\text{NaOH}} = 5,0 - 0,8 \cdot 0,95 = 4,24 \text{ кмоль/м}^3.$$

Скорость реакции в этих условиях равняется

$$\nu = K \cdot C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} \cdot C_{\text{NaOH}}^2 = 83,35 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04 \cdot (4,24)^2 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3 \text{ мин.}$$

Для проточных реакторов идеального вытеснения условное время пребывания веществ t равно

$$t = \frac{V}{\nu_0} = \frac{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}^0 - C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}}{\nu}$$

где V - объем реактора, м^3 ,

ν_0 - скорость подачи раствора, $\text{м}^3/\text{сек.}$

$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}^0$ - начальная концентрация гипофосфита натрия, $0,8 \text{ кмоль/м}^3$,

$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}$ - концентрация гипофосфита натрия на выходе из реактора, $0,04 \text{ кмоль/м}^3$

Из этой формулы найдем ν_0 - скорость подачи раствора в реактор.

$$v_0 = \frac{v \cdot V}{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}^0 - C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2}} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 5}{(0,8 - 0,04)} = 0,0032 \frac{\text{м}^3}{\text{мин}} = 3,2 \frac{\text{л}}{\text{мин}}.$$

Значит для того, чтобы прореагировало за время пребывания в аппарате 95% NaH_2PO_2 необходимо каждый раствор подавать в аппарат со скоростью 3,2 л/мин.

Пример 17.

При каталитической очистке фосфорной кислоты от фосфорноватистой и фосфористой кислот кислородом воздуха изменение константы скорости реакции окисления от температуры выглядит следующим образом:

T, °K	298	323	333	348
K, мин ⁻¹ H_3PO_2	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$	$0,39 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$
K, мин ⁻¹ H_3PO_3	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$12,0 \cdot 10^{-2}$

Определить энергию активации реакции окисления фосфорноватистой и фосфористой кислот кислородом воздуха и рассчитать предэкспоненциальные факторы константы скорости.

Решение:

Воспользуемся уравнением $\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$, где $A = -\frac{E}{R}$.

Подставляя вместо A его значения, получаем

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

или в десятичных логарифмах

$$2,303 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2};$$

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E}{2,303 \cdot 8,31} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

Вместо K_{T_1} из таблицы возьмем значения константы скорости окисления H_3PO_2 при $T=348^\circ\text{K}$, а вместо K_{T_2} , значения константы скорости при $T=298^\circ\text{K}$.

Теперь можно определить кажущуюся энергию активации каталитического окисления H_3PO_2 кислородом воздуха в среде 75%-ной H_3PO_4

$$E = \frac{\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot 2,303 \cdot 8,314}{\frac{(348 - 298)}{50}} = \frac{\lg \frac{0,5 \cdot 10^{-2}}{0,19 \cdot 10^{-2}} \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 348}{50} =$$

$$= \frac{0,42 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 348}{50} = 16,679 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 16,68 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Теперь из уравнения $K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ найдем предэкспоненциальный фактор константы скорости (или предэкспоненциальный множитель).

Для этого прологарифмируем это выражение

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT} \ln e = \ln K_0 - \frac{E}{RT};$$

или в десятичных логарифмах

$$2,303 \lg K = 2,303 \lg K_0 - \frac{E}{RT}$$

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2,303RT},$$

$$\text{откуда } \lg K_0 = \lg K + \frac{E}{2,303RT}.$$

Подставим значения константы скорости при $T=348^\circ\text{K}$ $K=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

$$\lg K_0 = \lg 0,5 \cdot 10^{-2} + \frac{16679}{8,314 \cdot 348 \cdot 2,303} = \lg \frac{5}{1000} + 2,5 = \lg 5 - \lg 1000 + 2,5 =$$

$$= 0,6990 - 3 + 2,5 = 0,199$$

$$K_0 = 1,581 \frac{\text{л}}{\text{мольмин}}.$$

Кажущуюся энергию активации для реакции окисления фосфористой кислоты определяем из уравнения

$$E = \frac{\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \cdot 4,576 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)}$$

подставляя вместо K_{T_2} константу скорости окисления при 348°K , равную $12,0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а вместо K_{T_1} константу скорости при 298 K , равную $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (из условия примера находим)

$$E = \frac{\lg \frac{12 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 348}{(348 - 298)} = \frac{0,7782 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 348}{50} = 30,9 \text{ кДж/моль}.$$

Предэкспоненциальный фактор константы скорости окисления фосфористой кислоты кислородом воздуха определим из уравнения

$$\lg K_0 = \lg K - \frac{E}{2,303RT}.$$

Подставим значения константы скорости при 348°K

$K=12 \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$; $R=8,314 \text{ Дж/моль град}$; $E=30903 \text{ Дж/моль}$,

$$\text{Тогда } \lg K_0 = \lg 12 \cdot 10^{-2} + \frac{30903}{8,314 \cdot 348 \cdot 2,303} = \lg 12 - \lg 100 + 4,6378 =$$

$$= 1,0792 - 2 + 4,6378 = 3,717$$

$$K_0 = 5212 \frac{\text{л}}{\text{мольмин}}.$$

Таким образом, установлено, что энергии активации реакции окисления H_3PO_2 и H_3PO_3 кислородом воздуха соответственно равны 16,68 и 30,9 кДж/моль, а предэкспоненциальные факторы константы скорости имеют соответственно значения $1,581$ и $5212 \frac{\text{л}}{\text{мольмин}}$.

Если предэкспоненциальный фактор константы скорости рассматривать как число активных соударений реагирующих молекул, то этим можно

объяснить разницу в скорости окисления H_3PO_3 и H_3PO_2 кислородом воздуха в присутствии палладиевого катализатора ($12,0 \cdot 10^{-2}$ и $0,5 \cdot 10^{-2}$, т.е. в 24 раза скорость окисления H_3PO_3 больше скорости окисления H_3PO_2 при $T=348^\circ\text{K}$).

Пример 18.

При каталитическом окислении фосфористой кислоты до фосфорной азотной кислотой в среде дистиллированной воды константа скорости реакции при $T=323^\circ\text{K}$ равна $0,47 \cdot 10^{-2}$, мин^{-1} , а при $T=348^\circ\text{K}$ равна $2,32 \cdot 10^{-2}$. При проведении той же реакции в среде 75% H_3PO_4 константы скорости снизились и составили соответственно $0,29 \cdot 10^{-2}$ и $1,44 \cdot 10^{-2}$, мин^{-1} .

Определить энергии активации реакции окисления H_3PO_3 азотной кислотой в среде дистиллированной воды и 75% H_3PO_4 и объяснить причину снижения константы скорости в последней..

Решение:

Энергию активации реакции окисления H_3PO_3 азотной кислотой найдем по уравнению

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

Тогда энергия активации реакции окисления H_3PO_3 азотной кислотой в среде дистиллированной воды будет равна

$$E = \frac{\lg \frac{2,32 \cdot 10^{-2}}{0,47 \cdot 10^{-2}} \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot 323 \cdot 348}{348 - 323} = \frac{0,6937 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot 323 \cdot 348}{25} = 59720 \text{дж} / \text{моль} = 59,7 \text{кдж} / \text{моль}.$$

Энергия активации реакции окисления H_3PO_3 азотной кислотой в среде 75% H_3PO_4 составляет

$$E = \frac{\lg \frac{1,44 \cdot 10^{-2}}{0,29 \cdot 10^{-2}} \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot 323 \cdot 348}{348 - 323} = \frac{0,6955 \cdot 8,314 \cdot 2,303 \cdot 323 \cdot 348}{25} = 59875 \text{дж} / \text{моль} = 59,87 \text{кдж} / \text{моль}.$$

Таким образом, энергия активации реакции окисления H_3PO_3 азотной кислотой, как в среде дистиллированной воды, так и в среде 75% H_3PO_4 практически одинаковы и составляют 59,8 кдж/моль. Исходя из этого, можно предположить, что с энергетической точки зрения условия протекания реакции одинаковы как в той, так и в другой среде. В чем же тогда дело, почему скорость реакции в среде 75%-ной кислоты примерно в 1,6 раза меньше, чем в среде дистиллированной воды. Раз среда не влияет на энергию активации, то посмотрим, как зависит от нее предэкспоненциальный фактор константы скорости, который определяет эффективность соударений реагирующих молекул.

Предэкспоненциальный фактор определяем из уравнения

$$\lg K_0 = \lg K + \frac{E}{2,303 RT}.$$

Для реакции окисления в среде дистиллированной воды

$$\lg K_0 = \lg 2,32 \cdot 10^{-2} + \frac{59800}{8,314 \cdot 348 \cdot 2,303} = \lg 2,32 - \lg 100 + 8,97 = 0,3655 - 2 + 8,97 = 7,3355$$

$$K_0 = 2165 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{мольмин}}.$$

Для реакции окисления в среде 75% H_3PO_4

$$\lg K_0 = \lg 1,44 \cdot 10^{-2} + \frac{59800}{8,314 \cdot 348 \cdot 2,303} = \lg 1,44 - \lg 100 + 8,97 = 0,1584 - 2 + 8,97 = 7,1284$$

$$K_0 = 1375 \cdot 10^4 \frac{\text{л}}{\text{мольмин}}.$$

В среде 75% H_3PO_4 интенсивность столкновения реагирующих молекул примерно в 1,6 раза меньше, чем в среде дистиллированной воды, что, очевидно, можно объяснить вязкостью 75% H_3PO_4 .

Задачи по химической кинетике для самостоятельного решения.

Задача № 1.

Константа скорости некоторой реакции первого порядка равна $2,06 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Определить, сколько процентов исходного вещества разложится за 25 мин. И сколько времени потребуется для разложения 95%.

Ответ: 5,03; 24 часа 12 мин.

Задача № 2.

Каталитическое разложение перекиси водорода является реакцией первого порядка. Кинетика разложения изучалась путем титрования проб одинакового объема раствором KMnO_4 . Результаты титрования даны в таблице.

t, мин.	V, мл KMnO_4
0	22,8
10	13,8
20	8,25

Определить константу скорости реакции разложения перекиси водорода.

Ответ: $0,0505 \text{ мин}^{-1}$.

Задача № 3.

Период полураспада радиоактивного изотопа азота равен 9,93 мин. Какая часть его разложится в течение часа?

Ответ: 0,985.

Задача № 4.

Период полураспада одного из радиоактивных изотопов кобальта равен 5,3 года. Определить константу распада.

Ответ: $0,1308 \text{ лет}^{-1}$.

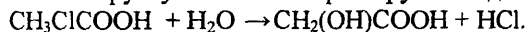
Задача № 5.

Активность изотопа полония уменьшается на 6,85% за 14 дней. Определить константу распада и время, в течение которого распадается 90% исходного количества.

Ответ: 0,00507; 138 дней; 454 дня.

Задача № 6.

Монохлоруксусная кислота реагирует с водой по уравнению



При большом избытке воды скорость реакции изменяется по уравнению первого порядка.

Результаты титрования щелочью проб одинакового объема даны в таблице.

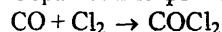
t, мин.	объем щелочи, мл	t, мин.	объем щелочи, мл
0	12,9	780	16,4
600	15,8	2070	20,5

Вычислить константу скорости и определить, через сколько часов после начала реакции все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

Ответ: $4,19 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; 27,57 часа.

Задача № 7.

Образование фосгена, протекающее по уравнению



является реакцией второго порядка. Изменение концентрации реагирующих веществ со временем показано в таблице.

t, мин.	$C_{\text{CO}} = \text{Cl}_2$, моль/л	t, мин	$C_{\text{CO}} = \text{Cl}_2$, моль/л
0	0,01873	24	0,01734
12	0,01794	30	0,01704
18	0,01764	42	0,01644

Вычислить константу скорости и концентрацию фосгена через 2 часа после начала реакции, если известно, что объем системы не изменяется.

Ответ: $0,181 \text{ мин}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}$; 0,00543 моль/л.

Задача № 8.

0,01 – н раствор $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ омыляется 0,002 – н раствором NaOH на 10% за 23 мин. За сколько минут омыление пройдет на 10%, если концентрация NaOH будет равна 0,005?

Ответ: 7,365 мин.

Задача № 9.

Константа скорости реакции омыления уксусно-этилового эфира щелочью при 10°C равна $2,38 \text{ мин}^{-1} (\text{моль/л})^{-1}$. Найти время половинного разложения эфира, если 1л 1/20-н эфира смешать:

- с 1л 1/20-н щелочи;
- с 1л 1/10-н щелочи;
- с 1л 1/25-н щелочи.

Ответ: 16,8 мин.; 6,81 мин.; 24,2 мин.

Задача № 10.

При 310 AsH₃ (газ) разлагается с образованием твердого мышьяка и водорода. Во время реакции давление изменяется следующим образом:

t, час	P, мм.рт.ст.	t, час	P, мм.рт.ст.
0	733,32	6,5	818,11
5,5	805,78	8,0	835,34

Показать, что реакция разложения AsH₃ является реакцией первого порядка, и вычислить константу скорости.

Ответ: 0,0404 час⁻¹.

Задача № 11.

До начала реакции раствор содержал 35,35 мг Na₂S₂O₃ и 18,25 мг CH₃I. Через 10 минут количество Na₂S₂O₃ уменьшилось до 27 мг, а CH₃I - до 9,9 мг и через 20 мин. до 23,2 и 6,1 мг соответственно. Показать, что реакция протекает по второму порядку.

Задача № 12.

Определить порядок реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, если при постоянной температуре в одном опыте давление CO упало с 786,6 до 693 мм рт.ст. за 30 мин., а в другом – с 535,3 до 468,1 мм рт.ст. за такой же промежуток времени.

Ответ: первый порядок.

Задача № 13.

Для некоторой реакции первого порядка период полураспада при 378,5°K равен 363 мин. Энергия активации равна 52000 кал/моль. Определить, сколько времени потребуется для разложения 75% исходного вещества при 450°K.

Ответ: 13,57 мин.

Задача № 14.

Энергия активации реакции разложения иодистого водорода равна 44000 кал. определить долю молекул, обладающих энергией, достаточной для разложения при 400 и 500°K.

Ответ: $8,511 \cdot 10^{-25}$ и $5,495 \cdot 10^{-20}$.

Задача № 15.

Как изменится константа скорости диффузии β, если диаметр омываемых газом частиц возрастает в 10 раз, но из-за одновременного изменения скорости газового потока число Re останется неизменным?

Задача № 16.

В установке происходит гетерогенная реакция во внешнел диффузионной области. Диаметр зерен твердого реагента d = 2мм, скорость газового потока

$W=50$ см/сек, кинематическая вязкость газоносителя $\nu = 2\text{см}^2/\text{сек}$, коэффициент диффузии газа $D - 2,1\text{см}^2/\text{сек}$.

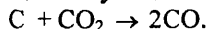
Определить константу скорости диффузии, если зависимость между критериями N_u и Re выражается уравнением

$$N_u = 2(1 + 0,08 Re^{2/3}).$$

Ответ: 4,38 см/сек.

Задача № 17.

При горении угля в канале, через который пропускается воздух, константа скорости диффузии O_2 при 1050°C равна $31,6\text{см}/\text{сек}$. Чему будет равна константа скорости диффузии CO_2 , если вместо воздуха в канал с такой же скоростью будет поступать азот, к которому примешан углекислый газ, взаимодействующий с углем по уравнению



Коэффициент диффузии CO_2 и O_2 соответственно равны 2 и $2,35\text{см}^2/\text{сек}$.

Ответ: 26,9 см/сек.

Задача № 18.

Реакция $C + O_2 \rightarrow 2CO_2$ протекает на внутренней поверхности угольного канала, через который пропускается воздух. Эффективная константа скорости изменяется с температурой так, как показано в таблице.

$T, ^\circ\text{K}$	K^X	$T, ^\circ\text{K}$	K^X
773	0,073	1173	13,72
873	0,447	1273	19,49
973	2,15	1373	23,4
1073	6,81		

Построив график зависимости $\lg K^X$ от $1/T$, определить в каком температурном интервале реакция протекает в кинетической области и найти графически энергию активации.

Задача № 19.

Зависимость константы скорости реакции $C + O_2 \rightarrow 2CO_2$ от температуры выражается уравнением $\lg K = 6,06 - \frac{0,559 \cdot 10^4}{T}$. Определить константу скорости диффузии при 1100°C , если эффективная константа скорости реакции K^X при этой температуре равна 23,4.

Ответ: 30,77 см/сек.

Задача № 20.

Опыт показал, что через 0,1 сек после начала фотохимической цепной реакции $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ ее скорость составляет $\frac{e-1}{e}$ часть от стационарной скорости. Определить, как $p_{ст}$ зависит от p_0 .

Ответ: $p_{ст} = 0,1 p_0$.

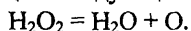
Задача № 21.

Через 0,1 сек. После начала реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, протекавшей в условиях предыдущей задачи, источник центров был включен. Какую часть стационарной скорости составит скорость реакции через 0,5 сек. после выключения источника?

Ответ: 0,0043.

Задача № 22.

Разложение перекиси водорода в водном растворе представляет собой реакцию следующего вида:



Кинетика этой реакции исследовалась путем титрования проб одинакового объема марганцевоокислым калием. Определить порядок реакции всеми возможными способами и вычислить среднее значение константы скорости этой реакции, пользуясь приведенными ниже данными:

Время от начала опыта, мин.	0	5	10	15	20	30	40
Количество 0,0015 м раствора KMnO_4 пошедшее на титрование $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ (или 2 см^3) пробы	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

Ответ: 0,0515 мин .

Задача № 23.

Окисление FeCl_2 при помощи KOH в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выражать в минутах, а концентрацию в кмоль/м^3 (моль/л), то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислить, какова будет концентрация FeCl_2 через 1,5 часа после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны $0,2 \text{ кмоль/м}^3$ (моль/л).

Ответ: $0,07 \text{ кмоль/м}^3$ ($0,07 \text{ моль/л}$).

Задача № 24.

Восстановление окиси азота водородом протекает по следующему стехиометрическому уравнению:

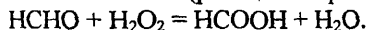


Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $p = 0,454 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, то давление их уменьшается вдвое в течение 102 сек, если же начальное давление было $0,38410^5 \text{ н/м}^2$, то оно уменьшается вдвое по истечении 140 сек. Пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией, определить порядок реакции ($V = \text{const}$).

Ответ: третий.

Задача № 25.

В результате реакции формальдегида с перекисью водорода образуется муравьиная кислота (реакция второго порядка):

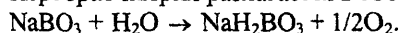


Если смешать равные объемы молярных растворов H_2O_2 и НСНО , то через 2 часа при $T=333,2^\circ\text{K}$ концентрация муравьиной кислоты становится равной $0,215 \text{ кмоль/м}^3$ (моль/л). Вычислить константу скорости реакции и определить, через сколько времени прореагирует 90% исходных веществ. Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же глубины, если исходные растворы H_2O_2 и НСНО разбавить в 10 раз, а затем смешать.

Ответ: $k=0,7544$; $t_1=23,85$ час; $t_2=238,5$ час.

Задача № 26.

Перборат натрия разлагается в соответствии с уравнением



Процесс разложения является реакцией первого порядка. Константы скорости реакции при $T=303,2^\circ\text{K}$ и $T_2=308,2^\circ\text{K}$ соответственно равны $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Вычислить энергию активации реакции и время, в течении которого при $T_3=313,2^\circ\text{K}$ разложится 99,99% пербората натрия.

Ответ: $E=861 \cdot 10^5 \text{ Дж/кмоль}$; $t=330 \text{ мин}$.

Задача № 27.

Для реакции разложения окиси азота $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ известны значения константы скорости при температурах $T_1=1620^\circ\text{K}$ $K_1=0,0108 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^3\text{сек}$ (н/м^2)² или $K_2=0,0108 \text{ моль/л} \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}$, $T_2=1525 \text{ K}$, $K_2=0,003 \cdot 10^{-10} \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}} (\text{н/м}^2)^2$ или $K_2=0,003 \text{ моль/л} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$.

Воспользовавшись уравнением теории абсолютных скоростей реакции рассчитать $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ при усредненной температуре 1527°K .

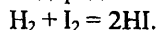
Ответ: $\Delta H=10836 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}$,

$S=84,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/кмоль}$,

$H=280196,28 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}$.

Задача № 28.

Водород и йод взаимодействуют между собой согласно уравнению



Поступающий на синтез газ содержит $\text{H}_2=32\%$ (вес) и $\text{I}_2=48\%$ (вес) инертный газ – 20% (вес).

1. Определить, при какой температуре в равновесной смеси будет содержаться 30% HI при давлении $1,01 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ (1 атм), если известна зависимость

$$G^0=246,0-2,31gT+10,7T.$$

2. Через сколько времени после смещения степень превращения H_2 при найденной температуре будет равна 30% и 18%, если известно, что

упомянутая реакция – второго порядка, константа скорости прямой реакции при $T_1=556,2^{\circ}\text{K}$ равна $K=0,000119$, а при $T_2=781,2^{\circ}\text{K}$, $K_2=3,58$.

3. Показать графически, как меняется равновесный выход и скорость этой реакции с температурой.
- Задача решается на основании термодинамических и кинетических данных, которые можно найти в справочной литературе. Стерический фактор принят равным единице.

ГЛАВА VI. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В отличие от гомогенных процессов, гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз (т.к. реагирующие вещества находятся в разных фазах) и скорость гетерогенной реакции измеряется количеством вещества, реагирующего на единице поверхности раздела фаз в единицу времени.

Любая гетерогенная реакция протекает в несколько стадий.

Так, например, при реакции: $\text{тв.} + \text{газ}_I \rightarrow \text{газ}_{II}$

газ_I диффундирует из газового потока к поверхности твердого тела, затем на поверхности раздела происходит адсорбция газ_I и химическое взаимодействие, и, наконец, получившийся газ_{II} десорбируется и удаляется от реакционной поверхности путем диффузии.

Наблюдаемая скорость реакции определяется, с одной стороны, скоростью взаимодействия веществ на поверхности их соприкосновения, и с другой стороны, скоростью диффузионных процессов.

В стационарном состоянии скорость реакции должна быть равна количеству вещества, доставляемого в единицу времени к единице поверхности путем диффузии, т.е.:

$$kC^n = \beta(C_0 - C), \quad (\text{VI.1})$$

где k - константа скорости реакции;

C - концентрация газа-реагента вблизи реакционной поверхности;

C_0 - концентрация газа-реагента в ядре газового потока;

β - константа скорости диффузии;

n - порядок реакции.

Если $n=1$, то наблюдаемая скорость реакции из (VI.1) будет:

$$v = \frac{k\beta}{k + \beta} C_0 \quad (\text{VI.2})$$

$$\text{или } v = k^* C_0 \quad (\text{VI.3})$$

где $k^* = \frac{k\beta}{k + \beta} \rightarrow$ - эффективная константа скорости.

$$\text{Если } k \gg \beta, \text{ то в знаменателе } \beta \text{ пренебрегаем и } k^* = \frac{k\beta}{k} \equiv \beta \quad (\text{VI.4})$$

и суммарная скорость процесса определяется только скоростью диффузии. В таком случае говорят, что реакция протекает в диффузионной области.

$$\begin{aligned} \text{Если } k \ll \beta, \text{ то пренебрегаем в знаменателе уравнения } k^* = \frac{k\beta}{k + \beta} \quad k, \\ \text{тогда } k^* = \frac{k\beta}{k + \beta} \approx k \end{aligned} \quad (\text{VI.5}).$$

Суммарная скорость определяется только истинной скоростью химического взаимодействия, и реакция протекает в кинетической

области. В промежутке между диффузионной и кинетической областями лежит переходная область, где

$$k^* = \frac{k\beta}{k + \beta} \quad (\text{VI.6}).$$

Константа скорости диффузии β зависит от многих факторов:

- 1) от формы и размеров твердого тела, d ;
- 2) скорости газового потока и его характера, w ;
- 3) коэффициента диффузии газа-реагента, D ;
- 4) вязкости η и плотности среды ρ , т.е.:

$$\beta = f(d, w, D, \eta, \rho) \quad (\text{VI.7})$$

Вид функции (VI.7) только в простейших случаях может быть найден путем аналитического расчета. Задача облегчается, если на основании данных найти зависимость между безразмерными величинами – так называемыми критериями подобия:

- 1) критерий Нуссельта:

$$Nu = \frac{\beta d}{D}; \quad (\text{VI.8})$$

- 2) критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu}; \quad (\text{VI.9})$$

где ν – кинематическая вязкость, равная отношению $\frac{\eta}{\rho}$;

- 3) критерий Прандтля:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}; \quad (\text{VI.10})$$

Для идеальных газов Pr можно считать равным 1. Зависимость между критериями подобия:

$$Nu = f(Re, Pr), \quad (\text{VI.11})$$

найденная экспериментально, остается неизменной для любых процессов, совершающихся в тех же геометрических и физических условиях, но при других скоростях, размерах и физических свойствах веществ.

Ограничимся здесь немногими простыми случаями:

- 1) для случая обтекания шара газовым потоком при $Re > 200$

$$Nu = 0,54 \sqrt{Re} \quad (\text{VI.12})$$

- 2) при малых значениях Re , Nu стремится к постоянной величине:

$$Nu = 2 \quad (\text{VI.13})$$

- 3) при установившемся ламинарном потоке в трубе Nu также постоянно:

$$Nu = 3,659 \quad (\text{VI.14})$$

- 4) из уравнений (VI.8) и (VI.9) следует при обтекании шара:

$$\beta = 0,54 \sqrt{\frac{w D}{d}}, \quad (\text{VI.15})$$

- 5) из уравнения (VI.13):

$$\beta = \frac{2D}{d} \quad (\text{VI.16})$$

б) из уравнения (VI.14):

$$\beta = \frac{3,659D}{d} \quad (\text{VI.17})$$

Наиболее часто встречающийся гетерогенный процесс в химической технологии – это выщелачивание ценных компонентов из природного сырья (руды, концентратов, промпродуктов и т.д.) различными растворителями (водой, щелочью, минеральными кислотами и т.д.)

Поэтому остановимся на этом гетерогенном процессе более подробно.

6.1 Вывод формулы выщелачивания

Для вывода кинетической формулы выщелачивания необходимы знания механизма процесса в каждом конкретном случае.

Скорость выщелачивания.

1. Для случая, когда растворение идет с поверхности в отсутствии избытка растворителя (F не меняется) кинетическая формула выщелачивания в постоянном объеме выразится следующей формулой (для реакции, протекающей по уравнению первого порядка):

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot F \cdot D}{k_1 \delta g + D} C \quad (\text{VI.18})$$

k_1 – константа скорости;

F – поверхность раздела фаз;

C – концентрация реагента в толще раствора;

D – коэффициент диффузии;

δg – толщина диффузионного слоя.

При $t=0$ $C=0$,

$\lg \frac{C_0}{C} = k_2 \cdot \tau$, тогда это уравнение первого порядка. Ему подчиняется большинство гетерогенных реакций выщелачивания.

$$\text{где } k_2 = \frac{k_1 F D}{k_1 \delta g + D},$$

если $k_1 \delta g \gg D$, то получаем уравнение диффузии (D в знаменателе можно пренебречь)

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot F \cdot D}{k_1 \delta g + D} C = \frac{k_1 \cdot F \cdot D}{k_1 \delta g} C = \frac{F \cdot D}{\delta g} C \quad (\text{VI.19})$$

Если $k_1 \delta g \ll D$, то в знаменателе $k_1 \delta g$ – можно пренебречь и скорость выщелачивания будет определяться уравнением

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot F \cdot D}{k_1 \delta g + D} C \approx \frac{k_1 \cdot F \cdot D}{D} C = k_1 F C, \quad (\text{VI.20})$$

т.е. скорость процесса целиком контролируется скоростью самой реакции (т.е. II – стадией процесса – собственным взаимодействием).

2. Для случая, когда процесс растворения идет только с поверхности без изменения ее величины при большом избытке растворителя.

Скорость процесса выщелачивания (суммарная скорость диффузии и кинетики) все время будет постоянной, и подчиняться уравнению нулевого порядка

$$\frac{dx}{d\tau} = k \quad (\text{VI.21}),$$

где k - константа скорости процесса нулевого порядка;

x - количество выщелоченного вещества в долях, (т.к. концентрация растворителя в процессе выщелачивания изменяется незначительно, то ее можно считать постоянной).

3. Для случая, когда растворение идет в толще твердой фазы, не нарушая основной ее структуры, без большого избытка растворителя. Растворяющаяся поверхность остается постоянной.

В этом случае толщина диффузионного слоя δg будет расти пропорционально количеству прореагировавшего реагента, т.е.

$$\delta g = k_3 V (C_0 - C) = k_4 (C_0 - C) \quad (\text{VI.22})$$

k_3 - коэффициент пропорциональности, $k_4 = k_3 V$

V - объем раствора

C_0 - начальная концентрация растворителя

C - концентрация на момент времени t .

Подставим уравнение (VI.22) в уравнение (VI.18) и получим

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_1 F D}{k_1 k_4 (C_0 - C) + D} C \quad (\text{VI.23})$$

4) Для случая, когда растворение протекает только с поверхности и размеры твердого тела пропорционально уменьшаются (растворение шарообразных частиц)

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{k_1 F D}{k_1 \delta g + D} (1 - x) \quad (\text{VI.24})$$

где x - количество прореагировавшего растворителя к моменту времени t (в долях от 1).

1 - количество растворителя, необходимого для полного растворения твердой фазы.

F - в этом уравнении не постоянная величина. Она определяется следующим образом:

полагаем, что растворяющаяся твердая фаза состоит из N частиц одинакового размера и формы и что растворение всех частиц происходит равномерно.

Из геометрии известно, что объем тела пропорционален его линейному размеру.

$$V = ar^3 \quad (\text{VI.25})$$

где V - объем тела;

a - коэффициент пропорциональности;

r - линейный размер частиц к моменту времени t .

Поскольку количество прореагировавшего растворителя будет равно количеству растворившейся твердой фазы, то объем оставшейся твердой фазы будет

$$V = 1 - x = Nar^3 \quad (VI.26)$$

$$\text{откуда } r = \sqrt[3]{\frac{1-x}{Na}} \quad (VI.27).$$

поверхность твердого тела пропорциональна квадрату его линейных размеров, т.е. $F = br^2$

b – коэффициент пропорциональности

r – линейный размер

подставив значения r , имеем

$$F = b^3 \sqrt[3]{\left(\frac{1-x}{Na}\right)^2} \quad (VI.28)$$

Если теперь подставить F из (VI.28) в формулу (VI.24), то мы получим дифференциальное уравнение, учитывающее изменение величины поверхности твердого тела в процессе выщелачивания. Это уравнение будет иметь следующий вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot D \cdot b \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1-x}{Na}\right)^2} (1-x)}{k_1 \cdot \delta g + D} = \frac{k_1 \cdot D \cdot b \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1}{Na}\right)^2} (1-x)^{\frac{5}{3}}}{k_1 \cdot \delta g + D} \quad (VI.29)$$

интегрирование этого уравнения после разделения переменных дает

$$\frac{3}{2} (1-x)^{-\frac{2}{3}} = \frac{k_1 \cdot D \cdot b \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1}{Na}\right)^2}}{k_1 \cdot \delta g + D} \tau + const;$$

Const определяется из граничных условий: $\tau = 0$; $x = 0$.

$$Const = \frac{3}{2}, \text{ тогда } \frac{3}{2} \left[(1-x)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] = \frac{k_1 \cdot D \cdot b \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{1}{Na}\right)^2}}{k_1 \cdot \delta g + D};$$

$$\text{или } x = 1 - \frac{1}{\left[\frac{2k_1 D b \sqrt[3]{\left(\frac{1}{Na}\right)^2}}{3(k_1 \cdot \delta g + D)} \tau + 1 \right]^{3/2}} \quad (VI.30)$$

Анализ уравнения (VI.30) показывает, что кривая выщелачивания асимметрически приближается к единице, т.е. к полному выщелачиванию всего материала.

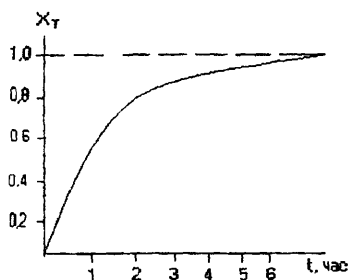


Рис. 6.1 Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение ценного компонента в раствор.

(когда знаменатель уравнения будет стремиться к бесконечности $\tau \rightarrow \infty$, то вся дробь стремится к нулю, тогда $\underline{x} = 1$).

Максимально быстро выщелачивание будет осуществляться при $D \gg k_1 \delta g$, т.е. когда диффузия реагента к поверхности большая. Чем больше роль диффузии в общем процессе, тем более полого будет идти кривая кинетики

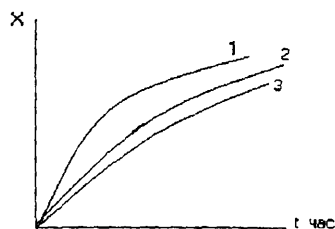


Рис. 6.2 Влияние диффузии на скорость выщелачивания.

- 1 - $D \gg k_1 \delta g$;
- 2 - $D \sim k_1 \delta g$;
- 3 - $D \ll k_1 \delta g$.

В уравнение (VI.30) входят также величины, характеризующие форму частиц твердой фазы (величина a и b).

Кроме того, из формулы (VI.30) следует, что с увеличением числа частиц на единицу объема (N) скорость выщелачивания возрастает (т.е. чем мельче материал, тем лучше)

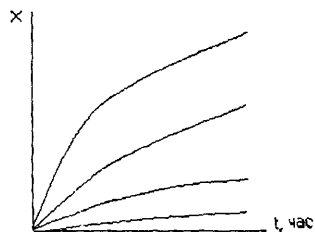


Рис. 6.3 Влияние крупности частиц на скорость выщелачивания. Влияние температуры на скорость реакции определяется по формуле, аналогичной формуле Аррениуса.

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (VI.31)$$

С увеличением температуры увеличивается коэффициент диффузии, а значит и скорость реакции.

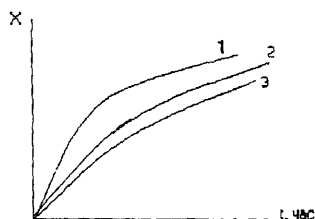


Рис. 6.4 Влияние температуры на скорость выщелачивания

6.2. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

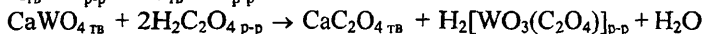
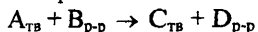
Растворение – гетерогенный процесс, протекающий между твердыми веществами и жидкостью и сопровождающийся переходом этого вещества в раствор.

При растворении твердых тел в растворителях большой интерес представляет определение скорости перехода частиц с поверхности твердого тела в раствор. Процессы адсорбции молекул растворителя и десорбции образующихся сольватокмплесков иногда не играют заметной роли. Тогда можно представить процесс растворения в простейшем случае из 3-х стадий:

- 1) подвод реагирующих веществ из раствора к поверхности радела;
- 2) химическая реакция – разрушение кристаллической решетки твердого тела и переход его частиц из твердой фазы в раствор;
- 3) перенос растворенных продуктов реакции к поверхности твердого тела в объем раствора.

Рассмотрим несколько вариантов, встречающихся на практике:

- I. Гетерогенный процесс растворения с обменной реакцией с образованием новой твердой фазы.



В этом случае процесс растворения состоит из следующих стадий:

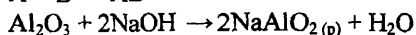
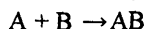
1. диффузия растворенной $H_2C_2O_4$ к поверхности твердого тела $CaWO_4$;
2. хемосорбция щавелевой кислоты на поверхности шеелита, снижающая скорость растворения последнего (вследствие замедления диффузии других молекул щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$).

С целью снижения адсорбции в производственных условиях растворение шеелитового концентрата ведут при $t=76-80^\circ C$;

3. Диффузионный перенос $H_2C_2O_4$ через слой вновь образующейся твердой фазы CaC_2O_4 ;
4. Химическая реакция между $H_2C_2O_4$ и $CaWO_4$ в глубине твердой фазы;
5. Диффузионный перенос одного из образовавшегося продукта реакций через слой твердого продукта реакции CaC_2O_4 ;
6. Диффузионный перенос растворенного продукта реакции через слой жидкости, примыкающей к поверхности твердой фазы.

Характер кинетических кривых в координатах с-г обусловлен не тем, что реакционная система стремится к равновесию, а тем, что по мере растворения минералов образующиеся продукты реакции заполняют реакционную поверхность труднорастворимой пленкой и тормозят растворение. Значит, реакция протекает в неравновесных условиях. С другой стороны, если продукты реакции обладают поверхностно-активными свойствами, то они заполняют поверхность минералов адсорбированными молекулами, тем самым, уменьшая скорость адсорбции растворителя, что ведет к замедлению скорости растворения.

- II. Процесс растворения протекает без образования новой твердой фазы (например, промышленный способ извлечения Al из бокситов методом Байера).



В этом случае стадии (3) и (5) в случае I отсутствуют.

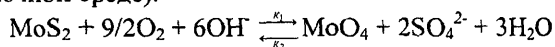
- III. Процессы растворения с участием газообразных реагентов (растворенный кислород). В этом случае процесс растворения (даже без твердого продукта реакции) будет трехфазным (две границы раздела: тв-ж и ж-г) и состоит из следующих основных стадий:

1. Абсорбция газа раствором;

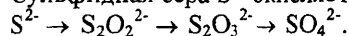
2. Диффузионный перенос растворенного газа и растворителя через слой жидкости к поверхности твердой фазы (внешняя диффузия);
3. Диффузионный перенос растворителя через слой твердого вещества (в случае его наличия), т.е. внутренняя диффузия;
4. Химическое взаимодействие на поверхности твердой фазы;
5. Отвод продуктов реакции в объем раствора.

Каждая из этих стадий характеризуется своей индивидуальной скоростью. И любая из них в общем случае может оказаться самой медленной, т.е. скорость определяющей стадией.

Рассмотрим пример (промышленный способ получения молибдата путем окисления молибденита (MoS_2) кислородом при $120-150^\circ\text{C}$ в щелочной среде).



Сульфидная сера S^{2-} окисляется через промежуточные стадии:

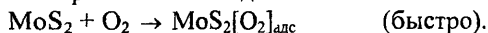


В этих условиях скорость процесса контролируется стадией химического взаимодействия (стадия 4).

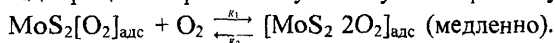
На основе установленных кинетических закономерностей предложен химизм процесса окисления, включающий следующие стадии:

1. Поглощение раствором молекул газообразного кислорода. Процесс протекает быстро при интенсивном перемешивании.

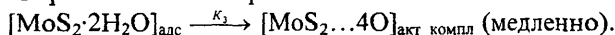
2. Происходит хемосорбция кислорода на активных участках поверхности молибденита:



3. Адсорбция второй молекулы на уже покрытых участках MoS_2 .



4. Образование активированного комплекса

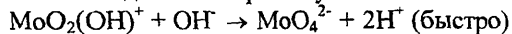


(происходит активация молекулярного кислорода до атомарного).

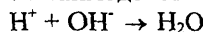
5. Взаимодействие активного комплекса с OH^-



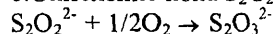
6. Взаимодействие промежуточного оксо-катиона с OH^-



7. Взаимодействие ионов H^+ и OH^-



8. Окисление иона $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



9. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Рассмотренные реакции состоят из нескольких стадий и протекают по сложному механизму. Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется механизмом или схемой химической реакции.

Как бы ни были хороши экспериментальные данные, понятие «доказанный механизм» не существует, лучше вместо понятия «механизм»

реакции употреблять выражение «схема реакций» или «вероятный механизм» реакции.

6.2.1 ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ВНЕШНЕЙ ДИФфуЗИИ

В частном случае – это диффузионный перенос реагентов к поверхности твердого вещества. Перенос этот осуществляется двумя путями:

- 1) молекулярной диффузией (направленный поток вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации);
- 2) конвекций (за счет перемешивания жидкости).

Совокупность этих двух процессов носит название конвективной диффузии.

Из гидродинамики известно, что скорость жидкости, обтекающей твердую поверхность в непосредственной близости от нее, равна нулю, затем она постепенно возрастает, а за пределами пограничного слоя толщиной δ_D скорость потока всюду одинакова и имеет величину $\underline{W}$.

Скорость диффузии растворителя через пограничный слой равна

$$-\frac{dc}{dt} = DF \frac{dc}{dx}, \quad (\text{VI.32})$$

где $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации, моль/см⁴

$$\text{или } -\frac{dc}{dt} = \frac{DF}{\delta_D} (C - C_0), \quad (\text{VI.33})$$

где $-\frac{dc}{dt}$ – скорость процесса (убыль концентрации C растворителя по времени t);

C_0 – концентрация растворителя в объеме раствора;

C – концентрация растворителя на поверхности раздела фаз F ;

D – коэффициент диффузии;

δ_D – толщина диффузионного слоя. Это выражение можно использовать для расчета скорости диффузии реагентов к поверхности растворяющегося твердого тела через диффузионный слой толщиной δ_D .

Когда скорость химической реакции во много раз больше скорости диффузии реагентов, то концентрация $\underline{C}$ растворителя на поверхности намного меньше $\underline{C_0}$ (т.к. реагент немедленно вступает в химическую реакцию), тогда

$$W = -\frac{dc}{dt} = \frac{DF}{\delta_D} C_0, \quad (\text{VI.34})$$

т.е. $C_0 \gg C$, поэтому концентрацией растворителя на поверхности твердого тела можно пренебречь).

Данное уравнение показывает, что

- 1) скорость процесса зависит от скорости движения жидкости относительно поверхности твердых частиц (т.е. от интенсивности перемешивания), т.к. $\delta_D = f(w)$, где w – скорость встряхивания.

- 2) Скорость процесса находится в функциональной зависимости от концентрации растворителя.
- 3) Скорость процесса мало зависит от температуры, т.к. $E_{\text{актив}}$ процесса диффузии невелика – 8-17 кДж/моль.
- 4) Скорость растворения будет возрастать с увеличением поверхности твердого тела.

Это – основные признаки протекания процесс во внешнедиффузионной области.

В условиях интенсивного перемешивания гидрохимического процесса внешнедиффузионный процесс фактически исключается.

В случае внешнедиффузионного процесса наблюдается линейная зависимость w от τ .



Рис. 6.5 Зависимость w от τ .

6.2.2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВНУТРЕННЕЙ ДИФфуЗИИ

Диффузия через оболочку твердого продукта может оказаться лимитирующей стадией процесса. Чем плотнее оболочка, тем меньше скорость растворения (чем меньше пористость, тем сильнее затруднена диффузия через оболочку, тем меньше скорость внутренней массопередачи).

Если поверхность и концентрация растворителя изменяются незначительно (что справедливо при небольших степенях извлечения), то $\delta_{\text{прод}} \sim \sqrt{\tau}$; $C_{\text{прод}} \sim \sqrt{\tau}$, т.е. количество вещества, перешедшего из твердой фазы в раствор, пропорционально корню квадратному из продолжительности растворения (τ).

Удельная скорость растворения вследствие роста диффузионного сопротивления уменьшается во времени и равна

$$W = \frac{D}{\delta_{\text{прод}}} \cdot C_0 \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}},$$

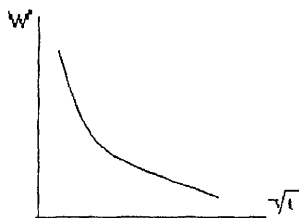


Рис. 6.6 Зависимость w от $\sqrt{t}$.

Основные признаки для внешней и внутренней диффузии одинаковы. Исключением является зависимость скорости процесса от продолжительности опыта для внутренней диффузии.

Скорость процесса за счет внутренней диффузии со временем постоянно уменьшается. Кинетическая кривая в этом случае имеет пологий вид.

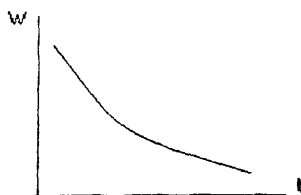


Рис. 6.7 Зависимость w от t .

Таким образом, вид кинетической кривой w от t дает возможность определить, какая из диффузионных стадий является лимитирующей.

6.2.3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ, УЧИТЫВАЕМЫЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ ПРОЦЕССЕ.

Третья стадия процесса – собственная химическая реакция подчиняется уравнению:

$$w = \frac{dC}{d\tau} = KFC^n, \quad (\text{VI.35})$$

где n – порядок реакции на границе раздела фаз;

W – удельная скорость;

F – удельная поверхность в момент времени t ;

C – концентрация растворителя;

K – константа скорости;

dc – количество вещества, перешедшего из твердой фазы в раствор за время $d\tau$.

Химическая реакция, в свою очередь, протекает через определенные стадии и, следовательно, имеет свой собственный механизм.

Рассмотрим случай, когда скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии, т.е. растворение протекает в кинетической области. В этом случае концентрация растворителя на реакционной поверхности уравнивается с концентрацией в объеме раствора $\underline{C}$.

$$w = \frac{dC}{d\tau} = KFC^n$$

В этом случае, как и при диффузионном контроле, скорость растворения пропорциональна величине поверхности твердого тела F . Однако в данном случае зависимость скорости от концентрации реагента носит более сложный характер и определяется порядком протекающей химической реакции. Только в частном случае, когда $n=1$, зависимость скорости от концентрации реагента имеет тот же вид, что и при диффузионном контроле. В данном уравнении δ_D не входит и, следовательно, скорость растворения в кинетической области не зависит от интенсивности перемешивания.

1. Интенсивность перемешивания может служить критерием определения области протекания реакции. Если при увеличении интенсивности перемешивания скорость растворения возрастает, то можно полагать, что процесс контролируется диффузионными явлениями (чаще всего подводом исходных реагентов).

Если же изменение интенсивности перемешивания заметно не влияет на скорость растворения, то можно полагать что процесс контролируется скоростью химической реакцией.

Для выяснения природы лимитирующей стадии изучают зависимость степени растворения исследуемого твердого вещества от его продолжительности при различных скоростях перемешивания, определяют начальные скорости растворения и строят зависимость $\frac{dC}{d\tau}$ от $\sqrt{\omega}$, где ω – число оборотов мешалки.

- 1) Линейная зависимость в координатах $\frac{dC}{d\tau} - \sqrt{\omega}$ в левой части кривой, и ее прохождение через нуль указывает на наличие внешедиффузионного процесса (рис. 6.8).

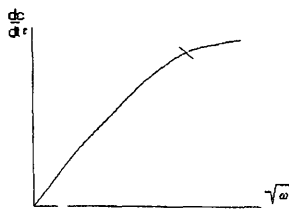


Рис. 6.8

- 2) Линейный участок, не проходящий через начало координат, соответствует переходной области (рис. 6.9)

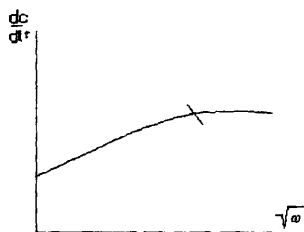


Рис. 6.9

- 3) Если зависимость $\frac{dC}{d\tau} - \sqrt{\omega}$ проходит параллельности абсцисс (т.е. не зависит от интенсивности перемешивания). Это указывает на то, процесс протекает в кинетическом режиме (рис. 6.10).

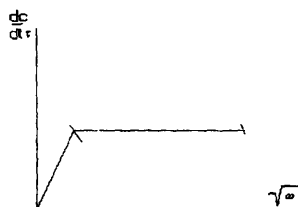


Рис. 6.10

После того, как выбрано оптимальное число оборотов, соответствующее кинетическому режиму, приступают к определению кинетических параметров (K - константа скорости, удельная скорость, энергия активации и порядок реакции).

II. Вторым критерием протекания гетерогенного процесса в диффузионной или кинетической области может служить характер изменения скорости процесса от температуры, т.к. скорость химической реакции сильнее зависит от температуры, чем скорость диффузии. Поэтому для выяснения лимитирующей стадии протекающих процессов существенен вид аррениусовского графика зависимости константы скорости от температуры и его физическая интерпретация. Можно проанализировать физический смысл отклонений от линейности в аррениусовских координатах $\lg K - \frac{1}{T}$. Известно, что даже для элементарной реакции любой аррениусовский параметр (K_0 , E) зависит от температуры. Однако отклонение зависимости $\lg K - \frac{1}{T}$ от линейности обычно нельзя определить экспериментально, если не провести измерения скорости в широком интервале температур, т.к. в узком температурном интервале отклонения обычно невелики.

Нелинейный характер указывает на то, что определяемая константа скорости является сложной и относится более чем к одной стадии реакции.

Нелинейность графика $\lg K - \frac{1}{T}$ наблюдается также для определенных типов реакций. При этом нелинейные графики делятся на две категории:

а) выпуклые (или спадающие) кривые, соответствующие изменениям в последовательности лимитирующих стадий реакций (рис. 6.11);

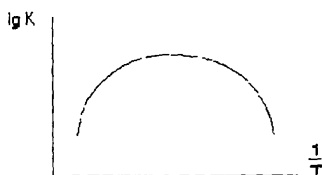


рис. 6.11

б) вогнутые (или растущие) кривые, соответствующие параллельным реакциям с различной энергией активации (рис. 6.12).



рис. 6.12

Определение лимитирующей стадии для гетерогенного процесс, исходя из величины E , во многих случаях может привести к принципиальным ошибкам (в определении значения K и ее зависимости от параметров системы, а также в понимании механизма процесса). В частности, определение $K_{\text{эсп}}$, проведенное достаточно тщательно, показывает, что $K_{\text{эсп}}$ есть функция начальных концентраций реагирующих веществ $C_{A(0)}$ и $C_{B(0)}$ и времени τ . И не случайно, когда реакция протекает в сильно равновесных условиях, величина константы скорости изменяется даже в зависимости от продолжительности опыта и концентрации раствора.

$K_{\text{эсп}}$ — всегда является сложной характеристикой, зависящей от многих факторов (адсорбции, десорбции, изменения F — поверхности раздела фаз). Следовательно, нужно учитывать особенности состояния

твердого тела, причем в этих условиях F , непрерывно обновляется, и это сопровождается не только изменением ее геометрических форм, но и энергетического состояния.

Обновленные участки поверхности часто обладают большой химической активностью, что неизбежно связано со снижением энергии активации химической реакции во времени.

Следует отметить, что величина кажущейся энергии активации может зависеть и от концентрации реагента (например, при более высокой концентрации E_a намного меньше, чем в разбавленных растворах), от τ и других факторов.

Отклонения от закона Аррениуса для неравновесных процессов вполне объяснимы, т.к. закон Аррениуса ограничен и имеет смысл только в том случае, если система может считаться квазиравновесной. При этом следует подчеркнуть, что теоретическое обоснование уравнения Аррениуса получено только для гомогенных реакций в газовой фазе. Соответственно, если при исследовании гомогенных реакций зависимость $\lg K - \frac{1}{T}$ не укладывается на прямую, то эксперимент считают недостаточно точным (некорректным) или при наличии излома в зависимости $\lg K - \frac{1}{T}$ делают вывод об изменении механизма реакции.

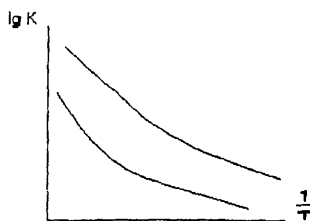
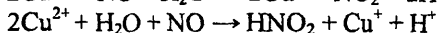
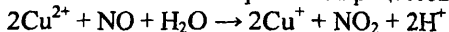


Рис. 6.13.

С другой стороны в пределах небольшого ΔT любой аррениусовский график линеен. Поэтому линейный график в координатах $\lg K - \frac{1}{T}$ не обязательно указывает на элементарность реакции.

Примеры:

1. Растворение Cu_2Se в растворах HNO_3 при $T=288-308\text{ K}$ притекает в кинетической области, выше 308 K – в диффузионной. В последнем случае, по-видимому, происходит накопление каталитически действующих продуктов реакций (автокатализ). Катализаторами в этом случае служат NO_2 и HNO_2 , количество которых в начале ничтожно, затем постепенно увеличивается за счет вторичных процессов окисления



Образующийся Cu^+ окисляется HNO_3 и вновь образуется Cu^{2+} и таким образом небольшое количество Cu^+ способствует сохранению необходимой концентрации NO_2 .

С увеличением температуры каталитический эффект сильно повышается. Кроме того, Наряду с окислением Se окисляется и Cu^+ , что ведет к образованию пленки на поверхности Cu_2Se , что также ведет к изменению F (реагирующей поверхности). Все это ведет к уменьшению E в ходе процесса растворения, что мы и наблюдаем.

Кроме того, наблюдается понижение E растворения Cu_2Se с увеличением концентрации HNO_3 (так при $T=288-308\text{K}$ в $0,2\text{M HNO}_3$ $E_a=23,7$, а в 4M HNO_3 – $17,8$ кДж/моль).

2. Аналогичные результаты получают при изучении коррозии Cu в HSO_4 . Так увеличение концентрации HSO_4 от 1н до 28н при $T=293-313\text{K}$ приводит к уменьшению E от 45 до 33 кДж/моль.

3. Каковский при изучении влияния T на процесс растворения Ag в растворе тиомочевины в присутствии окислителя $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, получил $E=40$ кДж/моль (кинетический режим). В то же время оказалось, что скорость растворения зависит от интенсивности перемешивания – основной признак диффузионного режима. Автор указывает, что такие противоречия характерны для процессов растворения, осложненных образованием пленок на поверхности.

4. При растворении халькозина в HCl , установлено, что при использовании 1M HCl $E=27,17$ кДж/моль, а в $0,1\text{M HCl}$ – $E=34,3$ кДж/моль. В то же время установлено, что скорость растворения не зависит от ω (интенсивности перемешивания).

5. Таким образом, E_a (кажущаяся энергия активации, т.е. опытная), отражающая влияние нескольких и налегающих друг на друга процессов, не всегда может служить критерием характера лимитирующей стадию процесса.

6.3 КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТВЕРДЫХ ЕЩЕСТВ.

Определение константы скорости гетерогенных процессов.

Физический смысл константы скорости для гомогенной системы определяется из условия $C_A = C_B = 1$.

$$w = KC_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2},$$

т.е. константа скорости гомогенной химической реакции численно равна скорости химической реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ равны единице. Поэтому константу скорости химической реакции (гомогенной) называют удельной скоростью. Эта величина постоянная для данной реакции при определенной температуре и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

В гетерогенной системе скорость реакции пропорциональна величине поверхности твердого вещества

$$w = KF,$$

в этом случае отождествлять константы скорости и удельные скорости нельзя, поскольку они имеют разный физический смысл.

Для гетерогенных реакций множитель K рассматривается как коэффициент скорости данной реакции.

Сравнение констант скоростей поверхностных реакций, протекающих на границе Т-Ж, с константами скоростей соответствующих гомогенных реакций некорректно.

Различают кажущуюся, т.е. эффективную (экспериментальную) и истинную константы скорости. В отличие от истинной K , входящую в кинетическое уравнение

$$w = KC_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2}$$

эффективную константу скорости определяют при большом избытке одного из реагента. Кажущаяся константа скорости $K_{\text{каж}}$ связана с истинной K следующей зависимостью

$$K_{\text{каж}} = K \cdot C_x^n \quad (\text{VI.36}),$$

n - порядок реакции;

C_x - количество вещества, перешедшего из твердой фазы в раствор за время τ .

Рассмотрим наиболее используемые методы изучения кинетики реакций, протекающих на границе раздела фаз.

6.3.1 Топохимические реакции.

Отличительной способностью топахимических реакций является наличие индукционного периода в кинетической кривой. Т.е. скорость реакции вначале мала, а затем возрастает (период роста скорости). В этом случае кинетические кривые имеют сигмоидную форму.



Рис. 6.14

Кинетика реакции в разнообразных системах типа Т-Ж, Т-Г, в особенности при разложении твердых веществ с образованием и ростом ядер твердого продукта (т.е. топахимических реакций) во многих случаях достаточно хорошо описывается уравнением Колмогорова-Ерофеева.

$$\alpha = 1 - e^{-K\tau^n} \quad (\text{VI.37})$$

Наиболее часто она представляется в форме

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg K + n \lg \tau, \quad (\text{VI.38})$$

откуда зависимость $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg \tau$ должно быть прямой линией.

Тангенс угла наклона дает $\underline{n}$, который характеризует сумму двух членов $n = r + \lambda$,

где r – число атомов продукта реакции, требующихся для образования активного зародыща;

λ – число направлений, в которых наблюдается эффективный рост зародышей.

По Ерофееву значение $\underline{n}$ зависит от присутствия в твердом теле начальных центров реакций при $\tau=0$, от формы ядер, числа промежуточных стадий в процессе образования начальных центров.

Это обобщенное уравнение применимо к реакциям, идущим через образование и рост ядер твердого продукта. С появлением ядер возникает поверхность раздела фаз F, наблюдаемая скорость реакции увеличивается во времени, что обусловлено как возникновением ядер, так и их ростом, при котором возрастает и поверхность F. Этот рост продолжается до тех пор, пока растущие ядра не начинают касаться друг друга, перекрываться. При этом скорость, как и F проходит через max. Завершается этот процесс образованием сложного слоя твердого продукта. Поверхность твердой фазы уменьшается, а наблюдаемая скорость реакции падает (в особенности в связи с появлением дополнительной медленной стадии внутренней диффузии).

Это уравнение приводит к неопределенности в трактовке результатов (не дает оснований для физических выводов).

Ерофеев и Белькевич предложили другое эмпирическое уравнение

$$\frac{1}{(1-x)^{F-1}} - 1 = K \cdot \tau^p, \quad (\text{VI.39})$$

где p – вероятность реагирования молекулы.

Это уравнение (т.е. кинетические константы, найденные по этому уравнению) фактически не позволяет оценить химизм процесса и его лимитирующую стадию.

6.3.2 АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Автокатализ – это реакции, на скорость которых оказывают каталитическое действие продукты реакции.

Кинетическое уравнение реакции автокатализа имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(C_A - x) \left(x - \frac{K_0}{K} \right) \quad (\text{VI.40}),$$

если реакция описывается уравнением



при большом избытке компонента B.

C_A – начальная концентрация вещества A;

x – концентрации A, перешедшие в раствор;

K, K_0 – константы скорости реакции соответственно в отсутствии и в присутствии катализатора.

Это уравнение (VI.40) выведено для гомогенного процесса, оно может быть применено и для описания гетерогенного процесса при условии постоянной поверхности контакта реагирующих веществ. Но в

гетерогенной системе происходит постоянное уменьшение реагирующей поверхности (твердого вещества). Поэтому для данного процесса уравнение имеет вид

$$\frac{dx}{d\tau} = KF(a - x) \quad (\text{VI.41}),$$

где F – площадь поверхности твердого вещества;

a – исходное количество твердого вещества;

x – количество твердого вещества, перешедшего в раствор.

Площадь реакционной поверхности шарообразного или кубического зерна зависит от степени превращения следующим образом:

$$F = F_0(1 - x)^{2/3}, \quad (\text{VI.42}),$$

где F_0 – коэффициент формы зерна: для шара $F_0 = 4\pi R^2$;

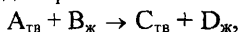
для куба $F_0 = 24R^2$.

Если продукты реакции ускоряют ее протекание, то уравнение скорости в общей форме имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(A_{\text{мб}} + x^n)(1 - x)^{5/3} \quad (\text{VI.43}).$$

6.3.3 ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ K .

Если реакция на границе раздела фаз идет с образованием новой твердой фазы по схеме



то для расчета констант скорости возможно использование уравнения В.Яндера и А.М.Гинстлинга-Б.И.Броунштейна.

Приближенное уравнение В.Яндера

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = K\tau, \quad (\text{VI.44})$$

где α – скорость реакции, выражающая изменение степени растворения во времени

$$\alpha = \frac{x_0 - x}{x_0},$$

где x_0 и x – начальное и остаточное количество вещества в твердой фазе; τ – продолжительность опыта.

Данное уравнение (VI.44) применимо только при малых степенях извлечения компонента из твердой фазы (т.к. при его выводе использовалось дифференциальное уравнение диффузии через плоский слой).

В более точном уравнении А.М.Гинстлинга-Б.И.Броунштейна

$$(1 - \frac{2}{3}\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} = K \quad (\text{VI.45})$$

не учтено различие объемов прореагировавшего материала и образовавшегося твердого продукта.

Отмеченные недостатки могут быть устранены, если зависимость степени растворения от продолжительности процесса, скорость которого ограничена внутренней диффузией, описывать уравнением Валенси:

$$K_{\tau} = \frac{[1 + (Z-1)\alpha]^{2/3} + (Z-1)(1-\alpha)^{2/3} - Z}{1-Z} \quad (\text{VI.46}),$$

где Z — отношение объемов образовавшегося твердого и прореагировавшего исходного вещества, т.е. величина, равная критерию Н.Б.Пиллинга-Р.Е.Бедворса ($K_{\text{ПБ}}$), т.е. $Z \approx K_{\text{ПБ}}$

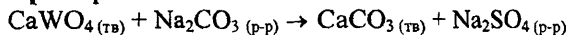
$$K_{\text{ПБ}} = \nu \frac{M_{\text{прод}} / d_{\text{прод}}}{M_{\text{исх}} / d_{\text{исх}}}, \quad (\text{VI.47}),$$

где ν — число молей твердого продукта, образующегося из 1 моля исходного вещества;

$M_{\text{прод}}$ и $M_{\text{исх}}$ — соответственно молекулярные массы продукта и исходного вещества;

$d_{\text{прод}}$, $d_{\text{исх}}$ — соответственно плотности продукта и исходного вещества.

Пример:



$$\text{Молярный объем для CaCO}_3 = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{d_{\text{CaCO}_3}} = \frac{100}{2,71} = 37$$

$$\text{Молярный объем для CaWO}_4 = \frac{M_{\text{CaWO}_4}}{d_{\text{CaWO}_4}} = \frac{288}{6} = 48$$

Тогда отношение молярных объемов составляют

$$\frac{37}{48} = 0,8$$

Следует отметить, молярный объем исходных веществ больше молярного объема продуктов реакции. Следовательно, оболочка последнего будет рыхлой, пористой. Эксперимент подтвердил, что оболочка CaCO_3 на CaWO_4 не оказывает существенного сопротивления при разложении шеелита раствором соды.

При отношении молекулярных объемов, превышающем единицу, возможно образование плотной оболочки. Если $M_{\text{прод}} \rightarrow M_{\text{исх}}$ вещества возможно отслаивание твердой оболочки, тогда последняя не будет препятствовать диффузии.

Полагая, что доля разложенного вещества приходящегося на единицу неразложенного пропорциональна времени, можно использовать для описания кинетики процесса, идущего с образованием пленок продуктами реакции, следующее уравнение:

$$K_{\tau} = \frac{\xi}{\xi \lim - \xi} \quad (\text{VI.48})$$

$$\text{или } \xi = \frac{K \tau_{\text{lim}}}{1 + K \tau},$$

где ξ — степень разложения исходного твердого вещества в момент времени τ ;

ξ_{lim} — предельная степень разложения исходного вещества;

K — коэффициент пропорциональности, постоянный при неизменных условиях опыта ($T = \text{const}$; $C = \text{const}$; $d = \text{const}$ частиц и т.д.)

Продифференцировав это выражение, получим начальную скорость реакции:

$$\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right) = \frac{K\xi_{\text{lim}}}{(1+K\tau)^2} = K\xi_{\text{lim}} \quad (\text{при } \tau=0) \quad (\text{VI.49}).$$

Для ее определения введем новые переменные:

$$x = \frac{1}{\tau} \text{ и } y = \frac{1}{\xi}$$

$$\text{Из уравнения } \xi = \frac{K\tau_{\text{lim}}}{1+K\tau} \text{ следует } y = \frac{1}{K\xi_{\text{lim}}}x + \frac{1}{\xi_{\text{lim}}}.$$

т.е. это уравнение прямой, $y=mx+b$, где $m = \frac{1}{K\xi_{\text{lim}}}$ – наклон прямой к оси абсцисс, $b = \frac{1}{\xi_{\text{lim}}}$ – начальная ордината прямой.

Вычисляя эти величины по методу наименьших квадратов как средние из результатов каждой серии опытов, находят K и ξ_{lim} зная которые рассчитывают кинетические кривые.

И.И.Барам предложил другой метод расчета константы скорости по уравнению:

$$\frac{dx}{d\tau} = KF(C - C_\tau)^n, \quad (\text{VI.50}),$$

где $\frac{dx}{d\tau}$ – убыль растворяющегося вещества за время τ ;

F – его поверхность в момент времени τ ;

C – максимально возможная концентрация растворяемого вещества в объеме растворителя, определяемая начальной концентрацией в нем реагента;

C_τ – концентрация растворяемого вещества в момент времени τ ;

n – формальный порядок межфазной реакции.

В условиях растворения монодисперсного материала в кинетической области поверхность его изменяется по закону

$$F = F_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^\beta; \quad \beta = \frac{2}{3}, \quad (\text{VI.51}),$$

где F_0 – начальная поверхность растворяемого монодисперсного материала.

Обозначим $CV=m_0=a$. Тогда после разделения переменных и интегрирования при изменении массы материала от $\underline{m}_0$ до $\underline{m}$ в интервале времени от 0 до τ имеем

$$K = \frac{m_0^{\frac{2}{3}} \cdot V^n}{F_0 \cdot \tau} \int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{\frac{2}{3}}(a+m)^n} \quad (\text{VI.52}).$$

Величина a характеризует недостаток или избыток растворителя.

Вычисление K по вышеприведенному уравнению может дать ненадежные результаты в зависимости от точности определения доли разложившегося исходного вещества.

Процесс растворения следует рассматривать с учетом изменения размеров и форм зерен твердой фазы по мере протекания соответствующей химической реакции. Для этого необходимо определить величину поверхности измельченного монодисперсного материала, т.к. при взаимодействии минерала с раствором реагента величина поверхности вещества, находящегося в дисперсном состоянии, в процессе реакции уменьшается. Это изменение зависит от доли нерастворившегося к моменту времени τ твердого вещества.

Изменение поверхности растворяемого вещества при использовании монодисперсного материала поддается учету, поскольку мы имеем дело с усредненными по форме и размеру частицами.

Расчет константы скорости реакции, протекающей на границе раздела фаз, проводится в основном, по уравнению Н.А.Щукарева-В.В.Доливо-Добровольского

$$K = \frac{C \cdot \delta}{C_0^n \cdot F_1 \cdot \tau} \quad (\text{VI.53}).$$

где C – концентрация вещества, перешедшего из твердой фазы в раствор, моль/л;

K – константа скорости;

τ – время контакта твердой фазы с растворителем;

C_0 – концентрация растворителя,

n – порядок химической реакции на границе раздела фаз;

σ – стехиометрический коэффициент, указывающий число молей растворителя, необходимой для растворения одного моля твердого вещества;

F_1 – удельная поверхность в момент времени τ .

Обозначая через F_0 исходную величину поверхности 1 моля твердого вещества, получаем выражение

$$F_i = F_0 N_i \zeta_i^\beta \quad (\text{VI.54}),$$

где F_i – величина реагирующей поверхности данного тела в момент τ ;

N_i – исходное число молей i -го твердого вещества;

ξ – относительные доли каждого твердого вещества, оставшиеся нерастворимыми к моменту τ ;

β – показатель степени $\approx 2/3$ (для зернистого материала)

$$F_i = F_0 N_i \cdot \zeta_i^{2/3} \quad (\text{VI.55}).$$

На начальном участке кинетической кривой отсутствуют продукты реакции ($\beta=1$), откуда

$$F_i = F_0 N_i \cdot \zeta$$

$$\text{Значит } \left(-\frac{dC}{d\tau} \right) = K \frac{F_i C_i^n}{\sigma_i} = w \quad (\text{VI.56}).$$

Если реакция растворения необратима и не сопровождается образованием оболочки твердого продукта, скорость растворения может быть выражена уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = K \frac{F_i C_i^n}{\sigma_i} \quad (\text{VI.57})$$

где C – концентрация растворителя,

n – порядок реакции;

F_i – поверхность твердой фазы;

σ_i – стехиометрический коэффициент, указывающий число молей растворителя, необходимого для растворения одного твердого вещества.

Уравнение (VI.57) дает графический способ определения первоначального порядка реакции при экспериментальном изучении кинетики процесса, когда неизвестны величины K , F_i , τ_i . Действительно, из (VI.57) имеем

$$\frac{C}{\tau} = K \frac{F_i C_i^n}{\sigma_i} \quad (\text{VI.58})$$

логарифмируя, получим

$$\lg \frac{C}{\tau} = n \lg C_i + \lg \frac{KF_i}{\sigma_i} \quad (\text{VI.59})$$

n – определяется по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg \frac{C}{\tau} - \lg C_i$, значение постоянного члена $\lg \frac{KF_i}{\sigma_i}$ несущественно.

Другой способ определения порядка реакции растворения, применяемый при любом конечном избытке (или недостатке) растворяющегося реагента заключается в определении скоростей растворения, соответствующих начальному моменту реакции при различных исходных концентрациях растворяющегося реагента. Логарифмируя уравнение (VI.57), получим

$$\lg W = n \lg C_i + \lg \frac{KF_i}{\sigma_i}.$$

Откладывая экспериментально установленные значения $\lg W$ по оси ординат, а значения $\lg C_i$ – по оси абсцисс, определяем величину n по наклону полученной прямой к оси абсцисс.

Другие методы определения порядка реакции в приложении к гетерогенным процессам химического растворения оказываются значительно менее эффективными и мало надежными.

6.3.4 УДЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ

Основой для кинетического анализа гидрохимического процесса на границе раздела фаз являются удельные скорости реакции (чем больше разница в скоростях растворения минералов в данной среде, тем выше вероятность их успешного разделения).

Удельная скорость реакции на поверхности раздела равна числу молей твердого вещества, исчезающего в единицу времени с единицы площади поверхности.

Величина удельной скорости растворения твердых веществ в растворителях рассчитывается по уравнению

$$w = \frac{\Delta C}{\Delta \tau \cdot F_i}, \quad (\text{VI.50})$$

где ΔC – количество вещества, перешедшего из твердой фазы в раствор за время $\Delta \tau$, моль/л;

F_i – величина удельной поверхности в пересчете на долю нерастворившегося твердого вещества к моменту времени t .

6.3.5 Энергия активации

Существуют различные методы определения опытной энергии активации.

1) Графический метод.

Строят график зависимости $\lg K$ от $1/T$ и из значения тангенса угла наклона полученной прямой к оси $1/T$ рассчитывают значение E_a .

2) Расчетный метод.

Если измерены константа скорости при нескольких температурах, энергию активации можно вычислить по уравнению Аррениуса

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{K_0 \cdot e^{-E_a/RT_2}}{K_0 \cdot e^{-E_a/RT_1}} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = e^{\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad E_a = \frac{19,1 T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1} \quad (\text{VI.61}).$$

Для увеличения точности определения энергии активации рекомендуется использовать удельную скорость растворения вместо константы скорости, ибо последняя зачастую изменяется с уменьшением поверхности твердого вещества и продолжительности опыта. В этом случае рекомендуется следующая формула:

$$E_a = \frac{2,303R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} (\lg w_{T_2} - \lg w_{T_1}) = \frac{19,1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} (\lg W_{T_2} - \lg W_{T_1}) \quad (\text{VI.62}).$$

Предэкспоненциальный множитель K_0 можно определить из графической зависимости $\lg K - \frac{1}{T}$, но обычно это требует очень далекой экстраполяции. Более точное значение можно вычислить из значения K при каждой температуре подстановкой в уравнение

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \lg K = \lg K_0 - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{VI.63}).$$

Предэкспоненциальный множитель имеет ту же размерность, что и константа скорости. Согласно теории переходного состояния, K_0 связан с энтропией активации соотношением

$$K_0 = \frac{kT}{h} \exp \left(n + \frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (\text{VI.64})$$

где k – постоянная Больцмана;

h – постоянная Планка;

n – порядок реакции;

ΔS^* – энтропия активации.

Из уравнения (VI.64) можно определить энтропию активации

$$\ln K_0 = \ln \frac{kT}{h} + 1 + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (\text{при } n=1)$$

$$\Delta S^* = R \left[2,303 \lg K_0 - 2,303 \lg \left(\frac{kT}{h} \right) - 1 \right] \quad (\text{VI.65})$$

Так, если при одной и той же температуре изучают две реакции с одинаковой энергией активации и при этом показано, что они протекают с различающимися скоростями, то должна существовать и разница в их энтропиях активации.

Существует ряд эмпирических и полуэмпирических методов определения энергии активации, основанных на линейной зависимости между энергией активации реакции с другими физико-химическими свойствами, если изучаемые процессы аналогичны.

Метод Поляни - Эванса - Семенова

Основан на сравнении теплового эффекта реакции с энергией активации согласно соотношения:

$$E = a\Delta H + b \quad (\text{VI.66})$$

Это уравнение справедливо для реакций, экзотермичность которых линейно связано с энергией рвущихся связей. Это означает, что образующиеся связи лишь незначительно различаются по энергии (a и b – постоянные для данной реакции, даются в справочнике).

Метод Сато

Основан на зависимости энергии активации реакций от энергии разрываемых и вновь образуемых в ходе реакций связей

$$E = \Sigma D_i - \Sigma \epsilon D_j \quad (\text{VI.67})$$

где D_i – энергия разрыва связи;

D_j – энергия образования связи;

d – параметр, зависящий от типа реакции.

Теория переходного состояния показала принципиальную возможность теоретического расчета энергии активации для элементарных реакций. Однако это очень сложно.

6.3.6 ИСТИННАЯ И КАЖУЩАЯСЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Согласно теории бинарных активных столкновений можно записать общее теоретическое выражение для константы скорости бимолекулярной реакции

$$K = Z_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (\text{VI.68})$$

где Z_0 – число столкновений при концентрации молекул, равных единице ($Z_0 = C \cdot T^{1/2}$), где C – коэффициент пропорциональности;

E – истинная энергия активации.

Это уравнение хотя и похоже на уравнение Аррениуса ($K = K_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$), но E отличается от E_0 .

Связь между истинной и опытной энергиями активации можно установить на основе сопоставления уравнений

$$K = Z_0 \cdot e^{-E/RT} = (C \cdot T^{1/2}) \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{VI.69}).$$

Если прологарифмировать это уравнение, то получится

$$\ln K = \ln C + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT} \quad (\text{VI.70})$$

и после дифференцирования $\ln K$ по температуре имеем

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + 1/2RT}{RT^2} \quad (\text{VI.71}).$$

Сравним последнее уравнение с дифференциальной формой уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{VI.72})$$

$$\text{тогда } E_a = E + \frac{1}{2}RT \quad (\text{VI.73})$$

Равенство $E = E_a - \frac{1}{2}RT$ указывает, что E зависит от температуры, если считать E_a в первом приближении постоянной.

Следовательно, согласно теории столкновений, основное влияние температура оказывает на больцмановское распределение частиц по их кинетической энергии. С ростом температуры скорость реакции увеличивается, т.к. частота соударений возрастает пропорционально $T^{1/2}$. По Аррениусу роль температуры сводится к сдвигу равновесия между нормальными и активными молекулами. С ростом T концентрация последних увеличивается..

Энергия активации отрицательна в тех случаях, когда скорость реакции формально растет с понижением T для реакций в переохлажденных растворах. Увеличение скорости реакции с уменьшением температуры происходит за счет кристаллизации растворителя.

Величина энергии активации процесса бывает равной нулю для некоторых элементарных реакций (как рекомбинация атомов, радикалов и ионов).

Процессы, контролируемые диффузией, также характеризуются низкой энергией активации. В отличие от этого, очень высокие значения E_a должны появляться в тех случаях, когда в лимитирующей стадии реакции образуются высокореакционноспособные интермедиаты, такие как радикалы.

2. По теории переходного состояния (активированного комплекса) любую реакцию можно представить как прохождение реагентов через потенциальный барьер, высота которого характеризует энергию активации.

Скорость химической реакции $A+B \rightarrow AB \rightarrow C$ определяется скоростью перехода комплекса через энергетический барьер. Одним из основных уравнений теории является уравнение для константы скорости

$$K = \chi \frac{kT}{n} \cdot \frac{Q^*}{Q_A \cdot Q_B} \cdot e^{-E_0/RT}, \quad (\text{VI.74})$$

где χ – трансмиссионный коэффициент (коэффициент прохождения);
 Q^* , Q_A , Q_B – статистические суммы переходного комплекса и молекул А и В соответственно;

E_0 – энергия образования активированного комплекса (высота энергетического барьера).

Константа скорости реакции с хорошим приближением описывается выражением

$$K = aT^n \cdot e^{-E_0/RT} \quad (\text{VI.75})$$

Прологарифмируем и получим

$$\ln K = \ln a + n \ln T - \frac{E_0}{RT}, \quad (\text{VI.76})$$

где численная величина n зависит от вида сумм состояний (по теории активных столкновений, как было показано выше, $n=42$).

Если продифференцировать логарифмическую форму уравнения (VI.75), то получим

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{n}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + nRT}{RT^2} \quad (\text{VI.77})$$

Совместное решение данного уравнения с уравнением Аррениуса $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ приводит к выражению

$$E_a = E_0 + nRT, \quad (\text{VI.78})$$

то есть экспериментальная энергия активации E_a отличается от E_0 на величину nRT .

Для реакций в растворах удобнее формулировать константу скорости реакции в квазитермодинамических понятиях вместо сумм состояний, т.к. в жидкой фазе численные значения сумм состояний оценить очень трудно.

Для данного случая константа скорости бимолекулярной реакции по теории активированного комплекса может быть представлена в виде:

$$K = \frac{kT}{h} K^* \quad (\text{VI.79})$$

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta G^\circ/RT} \quad (\text{VI.80})$$

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT}, \quad (\text{VI.81})$$

где K^* – константа равновесия процесса образования активированного комплекса;

ΔH° – экспериментально пока не определяемая теплота реакции активации.

Поэтому для сопоставления (VI.81) с опытными данными необходимо заменить ΔH° опытной энергией активации E_a . Для этого следует сделать некоторые преобразования.

Логарифмируя уравнение (VI.79), получим

$$\ln K = \ln \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^* \quad (\text{VI.82})$$

Дифференцируя это соотношение по температуре и используют дифференциальную форму уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа, получим

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}; \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT}; \quad \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta U^*}{RT^2} = \frac{RT + \Delta U^*}{RT^2} \quad (\text{VI.83})$$

где ΔU^* – изменение внутренней энергии системы в процессе активации.

Если система идеальна, то ΔU^* , так же как и ΔH^* не зависит от выбора стандартного состояния, откуда

$$E_a = RT + \Delta U^* = RT + \Delta H^* - P\Delta V^*, \quad (\text{VI.84})$$

т.к. $\Delta U^* = \Delta H^* - P\Delta V^*$

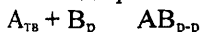
Для реакции I – порядка при образовании активированной молекулы, не происходит изменения числа молекул, следовательно ΔV^* равно нулю. ΔV^* также равно нулю в случае реакции в растворах, если не происходит поглощения или выделения газов. Тогда $E_a = \Delta H^* + RT$ и константа скорости выразится следующим образом: $\Delta H^* = E - RT$, тогда

$$-\frac{\Delta H^*}{RT} = -\frac{E - RT}{RT} = \frac{RT - E}{RT} = 1 - \frac{E}{RT}$$

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \cdot e^{1 - E_0/RT} \quad (\text{VI.85})$$

Для бимолекулярной реакции экспериментальная энергия активации E_a связана с теплотой активации ΔH^* соотношением $E_a = \Delta H^* + 2RT$.

3. Когда реакция протекает на границе твердое - жидкое по схеме



и при этом одно из исходных веществ B_p (растворитель) адсорбируется на твердой поверхности $A_{\text{ТВ}}$, кажущаяся энергия активации выражается соотношением

$$E_{\text{опытн}} = E_{\text{ист}} - \Delta H_{\text{адс}}^0,$$

т.е. она меньше истинной на величину теплоты адсорбции ($\Delta H_{\text{адс}}^0$) реагирующего вещества (B_p).

Если реагирующее вещество (B_p) адсорбируется слабо, а продукты реакции ($AB_{\text{р-р}}$) – сильно, то справедливо соотношение

$$E_a = E_{\text{ист}} - \Delta H_{\text{адс}(B)}^0 + \Delta H_{\text{адс}(AB)}^0 \quad (\text{VI.86})$$

Если величина теплоты адсорбции при изменении температуры будет превышать E , то кажущаяся энергия активации может стать отрицательной величиной, и скорость реакции с повышением температуры будет проходить через максимум.

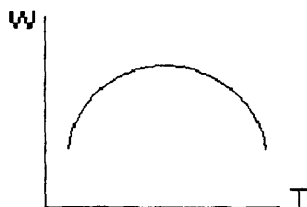


Рис. 6.15

Определяемая из опыта кажущаяся энергия активации равна истинной энергии активации, если скорость реакции не зависит от концентрации растворителя или заполнения поверхности

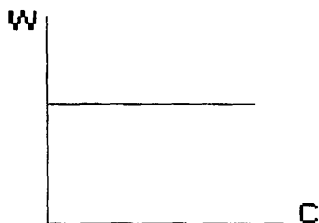


Рис. 6.16

Энергией активации E_a называется разность между средней энергией реагирующих частиц и средней энергией всех частиц.

$$E_a = \langle \tilde{E} \rangle - \langle E \rangle \quad (\text{VI.87})$$

где $\langle \tilde{E} \rangle$ - средняя энергия столкновений, приводящих к химической реакции;

$\langle E \rangle = 3/2RT$ - средняя энергия всех соударений в системе, независимо от того приводят они к реакциям или нет.

Из (VI.87) следует, что в силу быстрого уменьшения числа частиц в высокоэнергетической части максвелловского распределения по мере возрастания энергии основной вклад в реакцию вносят только столкновения, энергия которых близка к пороговой. С возрастанием температуры $\langle \tilde{E} \rangle$ растет слабее, чем $\langle E \rangle$, а следовательно E_a зависит от температуры. Эта температурная зависимость слабая, поскольку $E_{\text{порог}}$ или $\langle \tilde{E} \rangle$ велика по сравнению с kT . Последнее объясняет, почему аррениусова схема, в которой $E_a \neq E_a(T)$ не зависит от температуры, с успехом применяется во многих случаях. Однако в других случаях зависимостью

$\langle \tilde{E} \rangle = f(T)$ пренебречь нельзя, и аррениусова кинетика оказывается недостаточно точной для квазиравновесных систем.

Пороговая энергия $E_{\text{пор}}$ по своей природе динамическая, она не может быть получена из обычного кинетического эксперимента. Статистической величиной является энергия активации химической реакции E_a , которая может быть определена из эксперимента.

Если энергия активации (E_a) достаточно велика, то число активных частиц составит незначительную долю всех частиц системы. Их убыль в ходе реакции будет восполняться в результате активации при столкновениях.

Если же E_a мала, то значительная доля частиц является реакционноспособной, и максвелл-большцмановское распределение уже не будет успевать восстанавливаться за счет столкновений. Таким образом, практически удобным критерием соблюдения максвелл-большцмановского распределения во время реакции будет неравенство

$$E_a \gg RT(\varepsilon_a) \gg kT, \quad (\text{VI.88})$$

где ε_a - суммарная энергия сталкивающихся молекул.

Неравенство $E_a \gg RT(\varepsilon_a) \gg kT$ показывает, что при данной энергии активации процесс с повышением температуры может перейти в область несоблюдения максвелл-большцмановского распределения.

Р.Шмид, В.Н.Сапунов указывают, что по сравнению с энтропией активации численное значение E_a не столь информативно, поскольку неизвестно, от чего в действительности зависит энергия активации. Это справедливо только для газов.

В условиях гидрохимического процесса, протекающего на границе Т-Ж, на величину энергии активации влияют различные факторы, т.е. можно предположительно предвидеть, от чего зависит E_a . Для этого имеется достаточное количество экспериментальных данных (при наличии каталитического эффекта скорость реакции резко возрастает за счет уменьшения E_a , величина E_a зависит от адсорбции растворителя или продуктов реакции на поверхности твердого тела; при определении E_a необходимо учитывать возможность существования фазовых переходов в исследуемой области температур; среди важных причин отклонения экспериментальных зависимостей в координатах $\lg K$ от $1/T$ - это влияние примесей, формы частиц твердого вещества, различные виды облучения).

В.И.Спицыным обнаружена зависимость E_a от величины навески (при изучении кинетики дегидратации тетрагидрата дисульфата циркония). При этом подтверждается, что такая зависимость связана с тем, что в величину E_a вносят вклад процессы диффузии, адсорбции и теплообмена, протекание которых зависит от массы образца. При уменьшении массы образца (навески) E_a уменьшается за счет понижения вклада процессов диффузии и теплопередачи. В меньшей степени на величину E_a оказывают влияние и другие факторы (продолжительность контакта Т-Ж, концентрация растворяющего вещества). Так И.Н.Масленицкий,

Л.В.Чугаев установили, что при низких концентрациях цианида E_a растворения серебра равна 14,6 кДж/моль, а при высоких концентрациях $E_a = 3,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Это объясняют разной скоростью диффузии молекул растворенного кислорода и ионов CN^- в растворах разной концентрации.

6.3.6 РОЛЬ АДСОРБЦИИ В КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ

Скорость стадии адсорбции обычно велика и превышает скорости других стадий сложного процесса. Описание кинетики адсорбции существенно упрощается тем обстоятельством, что обычно ее можно рассматривать как некоторую реакцию, протекающую по первому порядку относительно свободных мест на поверхности раздел фаз. На этих постулатах, хорошо согласующихся с экспериментом, основана подавляющая часть количественных описаний процесса адсорбции.

Рассмотрим адсорбцию лишь 1 вещества.

1. При условии однородности адсорбционной поверхности и отсутствия сил взаимодействия между сорбированными молекулами скорость адсорбции ($w_{\text{адс}}$) пропорциональна доле свободной поверхности $(1-\theta)$ и концентрации C реагирующего вещества

$$w_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} C(1-\theta), \quad (\text{VI.89})$$

где θ – степень заполнения поверхности, в долях от 1.

Скорость десорбции $w_{\text{дес}}$ пропорциональна степени заполнения θ поверхности адсорбированными молекулами.

$$W_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \theta \quad (\text{VI.90})$$

При адсорбционном равновесии

$$w_{\text{адс}} = w_{\text{дес}}, \text{ т.е. } K_{\text{адс}} C(1-\theta) = K_{\text{дес}} \theta$$

$$K_{\text{адс}} C(1-\theta) - K_{\text{дес}} \theta = 0$$

Из этого уравнения находим

$$\theta = \frac{K_{\text{адс}} \cdot C}{K_{\text{дес}} + K_{\text{адс}} C} = \frac{bC}{1 + bC}, \quad (\text{VI.91})$$

где $b = \frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}}}$ – константа адсорбционного равновесия, которую называют адсорбционным коэффициентом.

Величина b связана с теплотой хемосорбции $H_{\text{хс}}$ соотношением

$$b = b_0 e^{\frac{H_{\text{хс}}}{RT}} \quad (\text{VI.92})$$

Это уравнение называется уравнением изотермы Лэнгмюра.

При слабой адсорбции, когда $\theta \ll 1$ и, следовательно, $b \ll 1$ величиной bC в знаменателе уравнения изотермы можно пренебречь, и оно переходит к виду: $\theta \approx bC$.

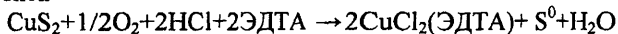
Данное уравнение соответствует линейной адсорбции.

Если адсорбция сильна, то $bC \gg 1$, откуда $\theta = 1 = \text{const}$.

Область изотермы (VI.91) может быть в ряде случаев интерпретирования степенной зависимостью:

$$\theta = bC^n. \text{ (изотерма Фрейндлиха)} \quad (\text{VI.93}).$$

Иногда для растворения используется не один, а два или больше реагента



Рассмотрим влияние ПАВ на скорость растворения халькозина

$$W = K_1(1 - \theta)/\text{O}_2/ + K_2\theta/\text{ЭДТА}/ \quad (\text{VI.94})$$

где K_1 – константа скорости окисления на поверхности, отвечающей $(1 - \theta)$;

K_2 – константа скорости процесса на поверхности, занятой ПАВ.

Наличие в реакционной системе небольших количеств ПАВ (ЭДТА, HCl) приводят к тому, что эти вещества вытесняют в основном с поверхности минерала адсорбированный кислород, в результате чего скорость растворения минерала возрастает.

Адсорбция реагентов (O_2 и ЭДТА) не одинакова и зависит от многих факторов (концентрации, природы реагента, соотношения их концентрации и т.д.)

Рассмотрим два предельных случая.

1. Если $\theta=0$, то $W=K_1/\text{O}_2/$ - обычное кинетическое уравнение.
2. Если $\theta=1$, то $W=K_2/\text{ЭДТА}/$ - скорость процесса характеризуется константой K_2 , отвечающей условию независимости W от концентрации реагентов (HCl, ЭДТА).

При соизмеримых значениях адсорбционной способности обоих компонентов скорость реакции выражается уравнением

$$W = K_1 \cdot \theta_1 \cdot \theta_2, \quad (\text{VI.95})$$

где θ_1 , θ_2 – соответствующая степень заполнения поверхности O_2 и ЭДТА.

Тогда для двух адсорбирующихся веществ имеем

$$\theta_1 = \frac{C_1}{C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2} C_2}; \quad \theta_2 = \frac{C_2}{C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1} C_1}; \quad (\text{VI.96})$$

где C_1 и C_2 – соответственно концентрации O_2 и ЭДТА

Отсюда

$$W = \frac{K \cdot C_1 \cdot C_2}{(C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2} C_2)(C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1} C_1)} \quad (\text{VI.97})$$

$$b = \frac{K_2}{K_1}$$

если $b_2 \leq b_1$, т.е. ЭДТА адсорбируется сильнее, то

$$w = K \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1 \cdot C_2}{(C_2 - b_2)^2} \quad (\text{VI.98})$$

Из приведенных уравнений следует, что даже если один из реагентов находится в адсорбированном состоянии, то скорость реакции зависит от поверхностной концентрации.

Обычно реакционная поверхность неоднородна, так что вероятность адсорбции будет зависеть от заполнения. Неоднородность поверхности выражается в том, что различные ее участки характеризуются разными теплотами хемосорбции и адсорбционными коэффициентами. При этом заполнение поверхности идет последовательно от участков с max теплотами адсорбции к участкам с меньшими величинами. В соответствии с этим и теплота адсорбции H_i также будет изменяться в зависимости от доли заполнения участков.

Для описания кинетики реакции в реальных адсорбированных слоях в случае неоднородной поверхности разработано несколько теорий.

Теория Рогинского (неоднородная поверхность рассматривается как совокупность микроскопических участков, каждый из которых однороден и характеризуется одной и той же теплотой адсорбции $H_i = H$. Доля заполнения для каждого участка описывается уравнением изотермы Лэнгмюра).

Для поверхности в целом суммарная степень заполнения выражается равенством:

$$\theta = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} \frac{\Psi(H) dH}{1 + \left(\frac{K_0}{C}\right) \exp\left(-\frac{H}{RT}\right)} \quad (\text{VI.99})$$

Это уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности, где K_0 – предэкспоненциальный множитель обратной константы адсорбционного равновесия $K_0 = \frac{1}{b}$;

C – концентрация вещества;

$\Psi(H)$ – функция распределения;

H – теплота адсорбции.

Интегрирование уравнения (VI.99) дает

$$\theta = HRT \ln \frac{C}{K_0} - aH_{\max} \quad (\text{VI.100})$$

$\Psi(H) = aH^a$, где a – коэффициент неравномерности распределения;

a – постоянная величина.

Форма изотермы зависит от вида функции распределения $\Psi(H)$.

Теория Темкина близка к теории Рогинского, но в отличие от последней здесь используется только уравнение изотермы Лэнгмюра, только константы адсорбционного равновесия и, следовательно, кажущиеся скорости реакции при постоянной T^0 не остаются постоянными, а изменяются по некоторому закону, определенному свойствами различных мест поверхности. Уравнение выводится из предположения, что среди различных мест поверхности можно выделить участки или группы участков, для которых энергии активации в первом

приближении являются постоянными. В этом случае скорость адсорбции определяется уравнением

$$W_{\text{адс}} = K_1(1 - \theta) \quad (\text{VI.101})$$

Суммарная скорость процесса на всей поверхности

$$W_{\text{адс}} = \int K_1(1 - \theta_A) dS = \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} K_1(1 - \theta_A) \varphi(E) dE, \quad (\text{VI.102})$$

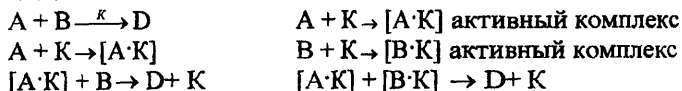
где S – доля поверхности, обладающей адсорбционной способностью, при этом S – является некоторой функцией от изменения энергии активации.

$$dS = \varphi(E) dE.$$

θ_A – показывает, что большая часть поверхности занята растворителем А.

ГЛАВА VII. КАТАЛИЗ

В химии очень распространены реакции, в которых в состав активного комплекса входят вещества, стехиометрически не являющиеся участниками реакции. В процессе распада промежуточного соединения получают продукты реакции, а входившее в состав этого соединения постороннее вещество регенерируется. Это вещество к концу реакции оказывается неизменным как по химическому составу, так и количественно; возможны лишь в определенных случаях физические изменения.



Явление, когда в состав активного комплекса входит вещество, не участвующее стехиометрически в суммарном процессе, но изменяющее кинетические свойства системы, получило название катализ, а само вещество – катализатор (K).

Различают два случая катализа:

1). Гомогенный катализ – когда реагирующее вещество и катализатор находятся в одной фазе (газовой или жидкой). Катализаторы гомогенные – растворы солей, кислот, оснований;

2). Гетерогенный катализ – когда реагирующее вещество и катализатор находятся в разных фазах, а активный комплекс образуется на границе раздела фаз. Катализаторы гетерогенные – переходные металлы, их оксиды, сульфиды и др. соединения (Ni, Fe, Al, Ti, Co, Ru, Li).

Катализаторы – это вещества, которые резко ускоряют скорость реакции или вызывают течение реакции, если она термодинамически осуществима.

Катализатор не способен смещать положение равновесия, он в равной степени ускоряет прямую и обратную реакцию (т.е. ускоряет достижение равновесия).

7.1 Гомогенный катализ.

Гомогенный катализ в газовой фазе – сравнительно редкий случай. Примерами таких процессов могут служить:

1. Реакции разложения ацетальдегида, различных эфиров, закиси азота сильно катализируются йодом в газовой фазе.

2. Реакция образования хлористого водорода из простых веществ катализируется парами натрия или калия.

3. Положительное каталитическое действие водяных паров в реакции между оксидом углерода и кислородом объясняется следующим механизмом:



Гомогенно-каталитические реакции особенно распространены при проведении процессов в жидкой фазе. Это различные органические процессы: реакции этерификации и гидролиза сложных эфиров,

ускоряющиеся под действием водородных ионов, инверсии сахаров и многие другие.

Во всех этих процессах роль катализатора формально сводится к снижению энергии активации и, поэтому, к ускорению процесса.

Участие катализатора в процессе приводит к усложнению кинетического закона протекания реакции и появлению новых не известных в некаталитической кинетике кинетических уравнений.

Но какой бы вид не имел кинетический закон, во всех случаях скорость процесса прямо пропорциональна концентрации катализатора, в результате чего лимитирующим скорость процесса могут оказаться не кинетические, а чисто физические закономерности (например, диффузия растворенного вещества к катализатору).

На основании реакции гомогенного распада H_2O в присутствии различных катализаторов Е.И.Шпитальский в 1926 г. сформировал основные положения теории гомогенного катализа:

1. Катализатор образует с реагирующим веществом неустойчивый активный комплекс (промежуточное соединение).

2. Образование промежуточного соединения является процессом обратимым и относительно быстрым.

3. Неустойчивый активный комплекс относительно медленно разлагается с образованием продуктов реакции и с регенерацией катализатора.

4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации активного комплекса.

7.2 Гетерогенный катализ.

Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа.

Отсюда вытекает тесная связь развития теории катализа с развитием экспериментального и теоретического изучения адсорбционных явлений.

Сложность гетерогенных процессов, присущие им специфические черты приводят к тому, что до сих пор еще нет единой теории катализа, объясняющей весь имеющийся экспериментальный материал, имеется только несколько отдельных теорий, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные данные

Стадии гетерогенных процессов.

На практике наиболее часто встречаются два типа гетерогенного катализа:

1. Процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества в жидкой.

2. Процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества в газовой.

В технологии неорганических веществ чаще всего встречаются процессы II типа. Реакция, как правило, происходит на границе раздела фаз, т.е. на поверхности катализатора (производство H_2SO_4 , HNO_3 и т.д.).

Гетерогенный процесс можно разделить на три основные стадии:

1. Транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия).
2. Реакция на поверхности катализатора.
3. Десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора.

Или подробнее:

1. Диффузия исходных веществ из ядра потока через пограничный слой к внешней поверхности частицы катализатора - внешнедиффузионный процесс.
2. Диффузия исходных веществ внутрь частицы сквозь поры катализатора.
3. Адсорбция реагентов на поверхность катализатора.
4. Собственно химическая реакция.
5. Десорбция продуктов реакции.
6. Диффузия продуктов реакции сквозь поры к внешней поверхности катализатора.
7. Диффузия продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в ядро потока.

Если процесс сопровождается параллельными или последовательными реакциями, то число стадий может быть большим.

Каждая стадия процесса осуществляется с определенной скоростью и характеризуется определенным сопротивлением или сродством.

Общая величина сродства процесса равна сумме величин сродства отдельных последовательных стадий.

В зависимости от того, какая стадия является наиболее медленной, лимитирующей будет одна из них (самая медленная).

Различают процессы, где лимитирующими оказываются:

- 1) внешняя диффузия (лимитирующие стадии первая и седьмая);
- 2) внутренняя диффузия (лимитирующие 2-я и 6-я стадии);
- 3) адсорбция (лимитирующие 3-я и 5-я стадии);
- 4) химическое взаимодействие (лимитирующая четвертая стадия).

В соответствии с этим гетерогенно-каталитическую реакцию определяют как процесс во внешнедиффузионной, внутريدиффузионной, адсорбционно-кинетической и кинетической областях (конверсия метана, синтез аммиака).

При определении активности катализатора стараются вести процесс таким образом, чтобы остальные стадии не лимитировали процесс, т.е. вести процесс в кинетической области.

Для гетерогенных процессов большое значение имеет диффузия газов или жидкости из внутреннего объема к твердой поверхности.

Закон Фика для диффузии в заданном направлении имеет вид:

$$dg = D \frac{dx}{dc} dt \quad (\text{VII.1})$$

dg - количество вещества, проходящее за время dt через поверхность;

D - коэффициент диффузии;

$\frac{dx}{dc}$ - градиент концентрации, что означает следующее:

если на границе раздела фаз концентрация реагирующего вещества C_s , а на некотором расстоянии $\delta - C_x$ и тогда:

$$-\frac{dx}{dc} = \frac{C_s - C_x}{\delta} \quad (\text{VII.2})$$

$$dg = D \frac{C_s - C_x}{\delta} dt \quad (\text{VII.3})$$

Делим обе части выражения на v

$$\frac{dg}{v} = dC = \frac{D_s}{v} \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta} dt \quad (\text{VII.4})$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{v\delta} (C_s - C_x) \quad (\text{VII.5})$$

Скорость диффузии увеличивается с повышением температуры по закону аналогичному уравнению Аррениуса

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{VII.6})$$

Энергия активации в среднем составляет 5-10 кДж/моль, что во много раз меньше активации химической реакции, т.е. с увеличением температуры скорость диффузии растет намного медленнее, чем скорость химической реакции.

7.3. Свойства катализаторов

Сродство реагирующих веществ и катализатора.

Поиск катализатора можно начинать с таких веществ, относительно которых можно предполагать, что они будут давать с реагентами промежуточное соединение. Например, гидратирующие и дегидратирующие катализаторы (Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), обладают способностью образовывать с водой соединения гидратного типа, их действия в реакциях дегидратации аналогично действию серной кислоты.

Окислительные катализаторы Pt и Pd образуют с кислородом

сорбционные поверхностные соединения типа $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}$, $\text{Pd} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array}$,

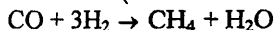
оксид меди CuO легко восстанавливается до металлической меди и вновь окисляется до CuO . V и Os образуют оксиды с разным содержанием кислорода, легко переходящие один в другой.

Таким образом, сродство катализатора к реагирующим веществам обеспечивает образование промежуточного соединения, которое имеет неустойчивый характер и легко распадается на конечные продукты с регенерацией катализатора.

Избирательное действие катализатора.

Для одних и тех же исходных веществ различные катализаторы способны вызвать разные процессы, приводящие к образованию различных конечных продуктов.

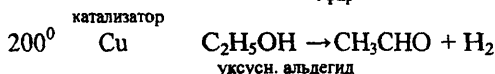
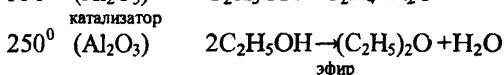
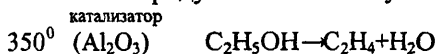
Так из смеси CO и H₂ (водяной газ) в зависимости от катализатора и условий проведения опыта могут образовываться различные продукты: при t=240-260° (Ni-катализатор)



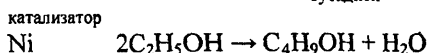
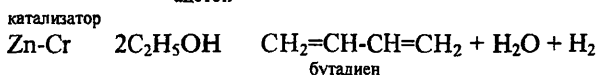
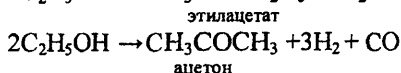
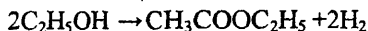
Повышенное давление и Cu - катализатор $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

На металлическом Co образуется смесь высших олефинов и парафинов, на Fe-Cr катализаторе $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Множество продуктов можно получить из этилового спирта:



на Cu – специальном катализаторе:



Физические свойства катализаторов.

Физические свойства катализатора определяют его эффективность и практическую пригодность. К этим характеристикам относится величина поверхности, пористость, диаметр пор, диаметр частиц, структурная прочность, теплоемкость, теплопроводность и стабильность в условиях реакции.

Скорость реакции на данном катализаторе можно увеличить, увеличивая удельную поверхность его путем использования частиц малого диаметра или с большей пористостью. Размер пор влияет на скорость диффузии и обуславливает доступность к внутренней поверхности.

Лишь изредка в качестве промышленных катализаторов применяют чистые вещества. Обычно же главный компонент (Ni) смешивается с другими веществами различной каталитической активности для улучшения эффективности или удобства применения катализатора.

Такое смешение может привести к увеличению активности поверхности и механической прочности, а также обеспечить устойчивость против роста кристаллов и спекания.

Например, величина поверхности активных железных катализаторов синтеза NH₃:

Состав	Поверхность м ² /грамм
Fe ₃ O ₄ (невосстановлен)	0,02
Fe + 0,15% Al ₂ O ₃	0,55

Fe + 1,07% K ₂ O	0,56
Fe + 1,03% Al ₂ O ₃	9,44
Fe + 1,02% Al ₂ O ₃	11,03
Fe + 1,3 Al ₂ O ₃ +1,59 K ₂ O	14,04

Таким образом, добавление небольшого количества Al₂O₃ значительно увеличивает первоначальную активность катализатора и, кроме того, поддерживает стабильность работы его в течение значительного времени.

Повышение активности объясняется увеличением поверхности.

Стабильность катализатора в присутствии Al₂O₃ объясняется следующим: Al₂O₃ с Fe₃O₄ образует кристаллическую решетку шпинели Al₂O₄Fe изоморфную Fe₂O₄Fe, поэтому часть ионов оказывается замененной на Al³⁺, причем эта смешанная структура образуется в основном на поверхности катализатора, и таким образом, оксид алюминия образует на поверхности кристаллов железа сетчатую пленку, препятствующую процессам рекристаллизации.

Добавки, которые сами по себе не обладают каталитическими свойствами, но усиливают активность катализатора, называют промоторами. Различают два вида промотора: структурообразующие (Al₂O₃) и модифицирующие.

Модифицирование катализаторов заключается в том, что одни и те же добавки в зависимости от концентрации могут оказывать как отравляющее, так и промотирующее действие. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы. Их роль сводится, возможно, к синтезу на поверхности катализатора активных центров новой химической природы, в связи с чем иногда при модифицировании наблюдается изменение селективности.

Например, добавление K₂O к железному катализатору синтеза аммиака носит модифицирующий характер: добавка K₂O к катализатору, не промотированному Al₂O₃, понижает активность катализатора, и, наоборот, добавка K₂O к промотированному железу дает активирующий эффект.

Очень часто катализаторы наносятся на носители. Обычно это вещества достаточной механической прочности, но не обладающие каталитической активностью в данном процессе.

Носители, помимо их основного свойства, могут обладать большой пористостью, что увеличивает активную поверхность катализатора, поскольку он отлагается на поверхности носителя в виде тонкой пленки.

В присутствии носителя может повыситься стабильность катализатора за счет того, что кристаллы его располагаются на поверхности носителя достаточно далеко друг от друга, чтобы предохранить их от совместного спекания. Существующее в действительности химическое взаимодействие носителя с катализатором может привести к улучшению каталитических свойств. Увеличение активной поверхности способствует уменьшению чувствительности катализатора к действию каталитических ядов.

В качестве носителя обычно применяют пористые тела – силикагель, активный уголь, алюмогель, асбест, пензу и др.

Катализаторные яды – это вещества, в присутствии даже малых количеств которых снижается активность катализатора. Это явление называется отравлением катализатора.

Типичными каталитическими ядами некоторых катализаторов гидрирования (Ni, Pt) являются соединения серы (H_2S , CS_2 , тиофен, меркаптан и др.), CO, галогены, Hg и ее соли, соединения фосфора, мышьяка, свинца и др.

Отравление катализаторов в большинстве случаев происходит в результате образования химического соединения с веществом катализатора. Следовательно, может происходить либо блокировка активных центров катализатора, либо разрушение его (распад). Отравление может быть обратимое и необратимое. Например, Pt отравляется CO и CS_2 , но при внесении его в среду чистого газа происходит десорбция яда и активность восстанавливается.

При отравлении H_2S и PH_3 платина полностью дезактивируется.

Например, обратимое отравление железного катализатора парами воды.

При пропускании влажного газа активность катализатора снижается примерно в 6 раз, а при пропускании сухой смеси $\text{N}_2 + \text{H}_2$ активность в течение часа восстанавливается до исходной величины.

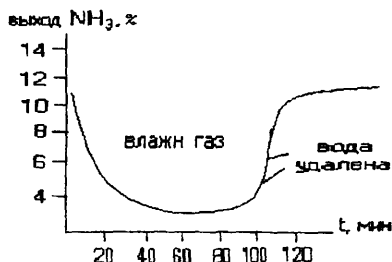


Рис. 7.1 Механизм активации в гетерогенных каталитических реакциях.

В большинстве случаев скорость гетерогенно-каталитических реакций описывается уравнением Аррениуса:

$$K = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{VII.7})$$

Уточним физический смысл C и E.

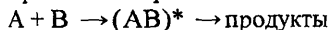
Сравним скорость каталитической и некаталитической реакций, когда направление процесса при введении катализатора сводится лишь к ускорению процесса.

Отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций

$$\frac{K_{кат}}{K} = C_{кат} e^{\left(\frac{E-E_{кат}}{RT}\right)} = \frac{C_{эф}}{C} e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (\text{VII.8})$$

$E_{кат}$ называется кажущейся энергией активации.

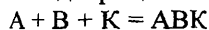
Пусть в отсутствии катализатора протекает биомолекулярная реакция по теории активированного комплекса



В присутствии катализатора продукты те же, но возрастает скорость реакции. Предположим, что активное состояние реагентов на катализаторе аналогично некаталитическому активному комплексу $(AB)^*$, но вследствие адсорбции на катализаторе происходит ослабление связей, способствующее их перераспределению и образованию конечных продуктов при меньшей суммарной затрате энергии.

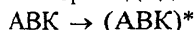
Тогда весь процесс будет выглядеть следующим образом:

1. Адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора



Этот процесс, как правило, активированный, экзотермический и потому состояние ABK будет обладать меньшей потенциальной энергией по сравнению с состоянием $A+B+K$.

2. Перевод адсорбированного состояния в активное

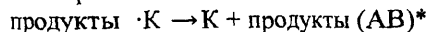


Этот процесс требует затраты энергии $E_{ист}$, называемой истинной энергией активации.

3. Реакция в адсорбированном состоянии с образованием адсорбированных конечных продуктов



4. Десорбция продуктов реакции, приводящая к регенерации катализатора



Этот процесс, как правило, эндотермический

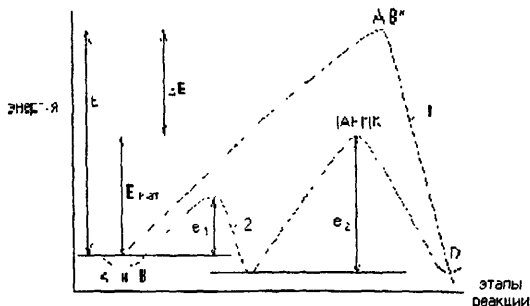
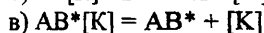
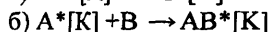
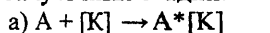


рис. 7.2 Изменение энергии реагирующей системы при каталитической (2) и некаталитической (1) реакции.

Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (кривая 1) и каталитической (кривая 2) реакции представлены выше (рис. 7.2). Реакция $A+B \rightarrow AB$ в присутствии катализатора идет через ряд промежуточных стадий:



E – энергия активации некаталитической реакции;

$E_{кат}$ – энергия активации каталитической реакции (или $E_{кат}$);

e_1 и e_2 – энергия активации промежуточных стадий (а) и (б).

При $E_{кат} < E$ – катализ положительный

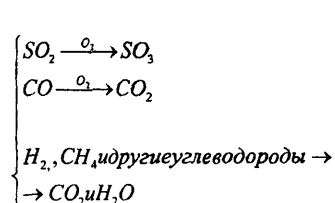
$$\Delta E = E - E_{кат}$$

По типам реакций катализ делится на окислительно-восстановительный и кислотно-основной.

К реакциям, протекающим по окислительно-восстановительному механизму, относятся:

Реакции окисления

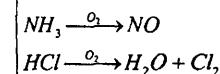
катализаторы



Pt, V_2O_5, Fe_2O_3
смесь оксидов
 CO, Ag, Pt, Pd

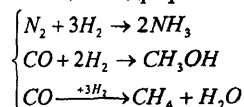
 $Pt, Pd, CoO, CuO, V_2O_5, NiO$

Платина и Rh, CO_3O_4 ,
 $F_2O_3 + Cr_2O_3$
 $CuCl_2; CrCl_3 \text{ и др.}$



Реакции гидрирования

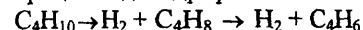
F с промоторами



$Al_2O_3, K_2O, SiO_2, CaO$
 $ZnO + Cr_2O_3 (+CuO + K_2O)$
 $Ni + Cr_2O_3 \text{ и др.}$

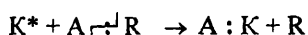
Процессы дегидрирования

катализаторы

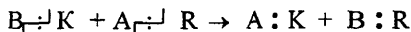


Cr_2O_3 , фосфат
 $Ni + Cr_2O_3$ и др.

Во всех этих реакциях промежуточное взаимодействие с катализатором включает гомолитический разрыв двухэлектронных связей в реагирующих веществах и образование связей с катализатором с использованием неспаренных электронов последнего



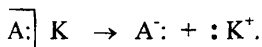
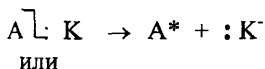
или



При разрыве связей в указанных местах у каждой из частиц, составляющих молекулу, образуется по одному неспаренному электрону. Это может привести к образованию свободных радикалов.

Катализаторами окислительно-восстановительного взаимодействия являются металлы и оксиды металлов переменной валентности.

Кислотно-основные каталитические реакции протекают в результате промежуточного протолитического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором или взаимодействия с участием неподеленной пары электронов (гетеролитический катализ). Такие реакции протекают с таким разрывом ковалентной связи, при котором электронная пара, осуществляющая связь, целиком или частично остается у одного из атомов или группы атомов. Это приводит к образованию ионов



Гетеролитическое расщепление менее выгодно энергетически, т.к. при этом требуются дополнительная энергия на разделение образующихся противоположно заряженных частиц. Эта энергия значительно снижается при проведении реакции в растворе.

Пример: гидратация этилена с участием кислотного катализатора (H_3PO_4 или H_2SO_4), реакция гидролиза, гидратации, дегидратации, полимеризации и т.д. Типичные катализаторы – кислоты и основания.

Примеры энергий активации гетерогенно-каталитических реакций

Реакция	E, ккал/моль	катализатор	E _{кат} ккал/моль
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	44	Pt	14,0
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	58,5	Au	25,0
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	78	Au	29,0
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	80	Pt	32,5
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	50	W	39,0
		Mo	32,5
		Fe	40,0
		Os	47,0
		Pt	57,5
		Pt	15
		V_2O_5	22

В результате уменьшения энергии активации гетерогенные катализаторы увеличивают скорость реакции в 10^6 - 10^{16} раз.

При этом очень сказывается химическая природа катализатора. ΔE различна для различных катализаторов и поэтому неодинаково их ускоряющее действие.

7.4 Кинетическая и диффузионная область гетерогенно-каталитического процесса.

Гетерогенная химическая реакция может протекать только в том случае, если происходит непрерывная молекулярная или конвективная диффузия реагирующих веществ к поверхности, где идет реакция и непрерывная обратная диффузия продуктов реакции.

Скорость процесса в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. Если скорость реакции на поверхности катализатора больше скорости диффузии, то скорость всего процесса будет определяться последней.

Наблюдаемая кинетика процесса будет определяться и подчиняться уравнениям, которые можно получить, рассматривая только процессы диффузии и, таким образом, не будет отражать истинной скорости химической реакции на поверхности катализатора. В этом случае процесс лежит в диффузионной области. Процесс при этом описывается чаще всего уравнением реакции I-го порядка, т.к. скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации.

Если скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии, то скорость процесса в целом определяется скоростью химической реакции и лежит в кинетической области. Описывается процесс в этом случае уравнением кинетики той реакции, которая протекает на поверхности катализатора.

Если скорости обеих стадий соизмеримы, то имеется переходная область. Один и тот же процесс, в зависимости от условий его проведения, может лежать в различных областях.

Большое влияние на характер протекания гетерогенного химического процесса оказывают давления реагирующих веществ, скорости потоков, пористость катализатора, температура.

При изменении температуры на 10°C скорость диффузии, как следует из эксперимента, изменяется в 1,2 раза, а скорость химической реакции в 3-4 раза. Поэтому при понижении температуры скорость химической реакции убывает быстрее (рис. 7.3), чем скорость диффузии, и при низких температурах процесс протекает в кинетической области.

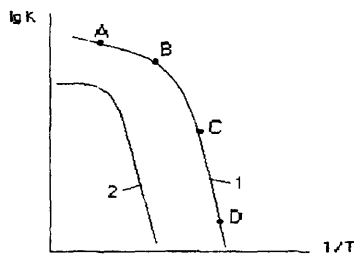


Рис. 7.3 Зависимость $\lg K$ от $1/T$

AB – диффузионная область;

CD – кинетическая область;

BC – переходная область;

1 - для пористых катализаторов;

2 - для непористых катализаторов.

Если не все участки поверхности, на которой протекает реакция, в равной степени доступны для реагирующих молекул, то часто оказывается, что на части поверхности реакция протекает в кинетической области, а на остальной – в диффузионной.

Наиболее доступна внешняя поверхность твердого катализатора, менее – поверхность его пор. Поэтому, если реакция на внешней поверхности протекает в кинетической области, а внутри пор – в диффузионной, то считают, что процесс лежит во внутренней диффузионной области (потому что она более медленная).

При этом возможны 4 предельные области:

1. Внешняя диффузионная область.

Концентрация реагирующих веществ у внешней поверхности пористого катализатора, а тем более внутри пор гораздо меньше, чем в объеме. Кинетика процесса подчиняется законам диффузии.

2. Внутренняя диффузионная область.

Концентрация реагирующих веществ у поверхности катализатора близка к концентрации их в объеме, концентрации в порах уменьшаются от наружной поверхности зерен к их центру, а концентрации продуктов реакции соответственно возрастают.

Кинетика процесса зависит при этом от состояния внешней и внутренней поверхности. Если они соизмеримы, то кинетика реакции подчиняется законам промежуточной области.

3. Внешняя кинетическая область.

Концентрации реагентов на поверхности катализатора и в объеме равны, но реакция протекает только на внешней поверхности катализатора. Кинетика процесса определяется кинетикой химической реакции.

4. Внутренняя кинетическая область.

Концентрации веществ везде одинаковы. Кинетика процесса определяется кинетикой химической реакции.

Во внешней кинетической области скорость процесса зависит от внешней поверхности катализатора, во внутренней – от внешней и внутренней поверхности.

Во внешнедиффузионной области протекают, прежде всего, процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за доли секунды.

В этом случае необходимо применять катализаторы с высокоразвитой наружной поверхностью (например, окисление аммиака). Катализатор Pt применяется в виде тончайшей сетки, содержащая в среднем 1024 плетений на 1 см² сетки.

Наиболее эффективным средством ускорения процессов, протекающих в области внешней диффузии, является перемешивание реагентов, которое достигается увеличением линейной скорости газового потока.

Во внутренней диффузионной области протекают также процессы по каталитической конверсии метана водяным паром, конверсия CO, синтез NH₃, окисление SO₂ до SO₃.

Время τ , необходимое для диффузии компонентов в поры катализатора на глубину $\underline{e}$, определяется из формулы Эйнштейна:

$$\tau = \frac{e^2}{2D}, \quad (\text{VII.9}).$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, определяемый приближенно в зависимости от соотношения размеров пор и длины свободного пробега молекул.

В газовых средах при длине свободного пробега молекулы компонента λ , меньшей эквивалентного диаметра поры $d=2r$ ($\lambda < 2r$), принимают, что в порах происходит нормальная молекулярная диффузия. Для ускорения реакции, протекающих во внутренне - диффузионной области, существует несколько методов:

- 1). Уменьшают размеры зерен катализатора и уменьшают тем самым путь молекул до середины зерна (для кипящего слоя катализатора);
- 2). Для неподвижного слоя катализатора изготавливают крупнопористые катализаторы, не уменьшая размера зерен во избежание роста гидравлического сопротивления. При этом неизбежно уменьшится внутренняя поверхность и соответственно понизится интенсивность работы катализатора по сравнению с мелкозернистым тонкопористым;
- 3). Изготавливают кольцеобразную контактную массу с небольшой толщиной стенок;
- 4). Изготавливают бидисперсные или полидисперсные катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными путями к высокоразвитой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины или глубины.

Во всех случаях стремятся настолько уменьшить глубину проникновения реагентов в поры, чтобы ликвидировать

внутридиффузионное торможение и перейти в кинетическую область, когда скорость процесса определяется только скоростью собственно химических актов катализа, т.е. адсорбции реагентов активными центрами катализаторов, образование продукта и его десорбции.

7.5 Адсорбция в теории катализа.

Различают физическую и активированную адсорбцию. Оба вида адсорбции реализуются при разных температурах.

Физическая адсорбция происходит при низких температурах или при температуре ниже критической температуры адсорбируемого газа. Физическая адсорбция осуществляется за счет слабых дисперсионных сил и ее теплота близка к теплоте конденсации сорбируемого вещества.

Активированная адсорбция появляется во внезапном увеличении адсорбции при повышении температуры.

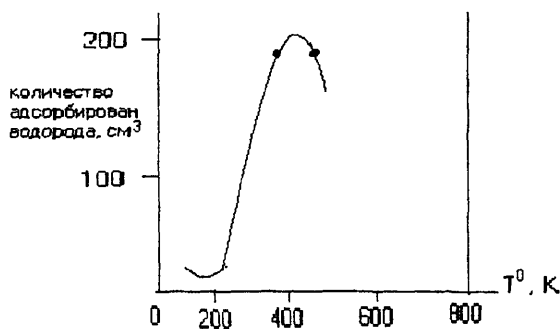


Рис. 7.4 Активированная адсорбция водорода на магнийхромовом катализаторе.

Как правило активированная адсорбция характеризуется большой теплотой адсорбции и осуществляется иногда за счет валентных сил.

При активированной адсорбции существенно ослабляются химические связи в исходных молекулах за счет появления новых связей с катализатором. Это облегчает взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом или молекулами газовой фазы.

Активированная адсорбция является мономолекулярной и обычно осуществляется очень быстро, поэтому полагают, что в ходе гетерогенно-каталитической реакции успевает установиться равновесие мономолекулярной адсорбции на однородной или неоднородной поверхности.

В какой области протекает каталитический процесс определяют, прежде всего по энергии активации, определяют по уравнению реакции.

Реакциям в кинетической области соответствует E выше 100 кДж/моль, в диффузионной области – ниже 30 кДж/моль.

При $E=30\div 80$ кДж/моль процесс, очевидно, осуществляется в переходной или диффузионно-кинетической области.

Энергию активации, найденную по температурной зависимости скорости каталитической реакции, называют кажущейся, т.к. в виду многостадийности каталитической реакции на ее численное значение влияют различные факторы.

Глава VIII. Расчет реакторов

Расчет идеальных реакторов.

Ранее выведенные кинетические уравнения позволяют рассчитать скорость изменения содержания некоторого компонента i как функцию переменных системы в виде соотношения

$$v_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{d\tau} \quad (\text{VIII.1})$$

Указанные выражения, имеющие вид дифференциальных уравнений, помогают найти размеры реакторов, необходимые для получения данного количества продукта. Очевидно, что при этих расчетах кинетические уравнения, записанные в дифференциальной форме, интегрируют по объему реактора. При этом часто возникают трудности, поскольку температура и состав реакционной смеси могут различаться по длине аппарата в зависимости от термодинамических характеристик реакции, а также от скорости теплообмена с окружающей средой. Кроме того, реальная геометрия реактора будет определять характер прохождения жидкости через аппарат, и, следовательно, распределение скоростей потока в реакторе, приводящее к перераспределению вещества и тепла, должно учитываться гидродинамической моделью движения жидкости. Таким образом, для расчета характеристик реактора необходимо принимать во внимание большое число различных факторов.

8.1 ОСНОВНЫЕ ТИПЫ РЕАКТОРОВ

Реакторы, в которых осуществляются гомогенные процессы, могут быть трех основных типов (рис. 8.1).

Принципиально, для предсказания конструкции и размеров любого реактора необходимо располагать следующими данными:

1. Величинами, характеризующими скорость протекания химических превращений, а также теплопередачи и массопередачи.
2. Внешними ограничениями, накладываемыми технологическим оборудованием, такими как тип реактора, геометрия аппарата, от которой зависят гидравлическая и гидродинамическая модели, и, наконец, скорость процессов переноса вещества и тепла.

В общем виде расчет реактора выполняют на основании уравнений материального и теплового балансов, кинетических уравнений реакции и выражений, описывающих изменение давления или концентрации в системе.

В этой главе постараемся дать вывод расчетных уравнений для трех типов идеальных реакторов, схематически показанных на рис. 8.1.

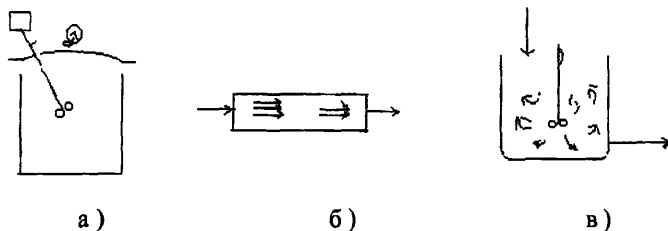


Рис. 8.1 Реакторы с идеальными режимами движения потока:
 а – периодически действующий реактор идеального смешения;
 б – проточный реактор идеального вытеснения;
 в – проточный реактор идеального смешения.

В периодически действующий (рис. 8.1-а) реактор в начале процесса загружают все необходимые реагенты, хорошо перемешивают и выдерживают определенное время, в течение которого они взаимодействуют. Затем полученную смесь выгружают. Процесс в этом аппарате неустановившийся, поскольку состав реакционной массы изменяется во времени. Однако в каждый момент времени концентрация реагирующих веществ в любой точке реактора вследствие хорошего перемешивания считается одинаковой.

Характерной особенностью реактора идеального вытеснения (рис. 8.1 б) является регулярность потока по всей длине аппарата и равенство скоростей всех элементов жидкости. В реакторе такого типа отсутствует диффузия в направлении оси потока. Это выглядит так, как будто вещество проходит через аппарат компактной массой. При рассмотрении реактора идеального вытеснения допускают наличие радиального перемешивания жидкости, но считают, что идеальное перемешивание исключено. Необходимым и достаточным условием режима идеального вытеснения является то, что время пребывания в реакторе одинаково для всех элементов жидкости.

Проточный реактор идеального смешения (рис. 8.1 в) или реактор непрерывного действия с мешалкой. Содержимое реактора хорошо перемешивается и является однородным по составу, вследствие чего выходной поток имеет тот же состав, что и жидкость в аппарате.

Эти три типа идеальных реакторов представляют собой подавляющее большинство реальных химических аппаратов.

Примем следующие обозначения:

V – объем реактора, занятый реагирующей смесью (пространство реактора над жидкостью и пространство, занятое твердыми веществами, не входя в объем реактора, обозначенного V).

Для реактора с катализатором, если ε – доля объема свободного от катализатора или другого твердого тела, то объем реактора V равен полному объему V_r , умноженному на ε : $V = V_r \varepsilon$ (VIII.2).

РЕАКТОРЫ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Основное уравнение, позволяющее определить время, необходимое для достижения заданной степени превращения реагента А при изотермическом и неизотермическом процессах и поэтому являющееся основным в расчете периодически действующих реакторов, выглядит следующим образом:

$$\tau = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-v_A) \cdot V} \quad (\text{VIII.3}).$$

Это следует из уравнения материального баланса: скорость расходования вещества А в реакторе равна скорости накопления вещества А в продукте реакции

$$(-v_A)V = N_{A_0} \cdot \frac{dx_A}{d\tau}, \quad (\text{VIII.4})$$

где τ – время, мин;

N_{A_0} – начальное количество вещества А или число молей (кмоль) А;

x_A – степень превращения вещества А за время τ (или доля вещества А, превращенного в продукт реакции);

v_A – скорость превращения вещества А, т.е. скорость реакции;

V – объем реактора, занятый реагирующей смесью.

Заметим, что объем реакционной массы V и скорость реакции в уравнении (VIII.3) входят в подынтегральное выражение, поскольку в общем случае они могут рассматриваться как переменные. Для чистых условий уравнение (VIII.3) упрощается:

1). Если V во время реакции остается постоянным, то

$$\tau = \frac{N_{A_0}}{V} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A} = - \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-v_A}, \quad (\text{VIII.5})$$

т.к. $C_{A_0} \cdot dx_A = dC_A$

(-) – за счет убывания концентрации C_{A_0}

2). В случае реакций, при которых объем смеси реагирующих веществ изменяется пропорционально превращению исходных компонентов, уравнение (VIII.3) приобретает вид:

$$\tau = N_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-v_A)V_0(1 + \varepsilon_A \cdot x_A)} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-v_A) \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot x_A)}, \quad (\text{VIII.6}).$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A x_A); \quad \frac{N_{A_0}}{V_0} = C_{A_0},$$

где ε_A – относительное изменение объема фазы в ходе реакции.

Уравнения (VIII.3 – VIII.6) применимы как для изотермических, так и для неизотермических процессов. Для решения этих уравнений необходимо располагать зависимостями скорости реакции от температуры, а также зависимостью количества выделяющегося тепла от степени превращения.

8.3 ПРОТОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ СМЕШЕНИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ.

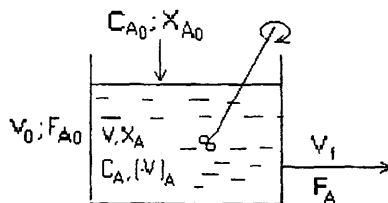


Рис. 8.2 Переменные величины, характеризующие процесс в проточном реакторе идеального смешения.

C_{A_0} - концентрация вещества А (начальная);

$x_{A_0}=0$ - степень превращения;

F_{A_0} - вес загружаемого вещества;

v_0 - объемная скорость загружаемого вещества или объемная скорость потока, м³/мин;

$C_{A_f} = C_A$ - концентрация вещества А на выходе;

$X_{Af} = X_A$ - степень превращения в продукт;

$(-v_A)_f = (-v_A)$ - скорость превращения.

Расчетное уравнение для элементарного объема проточного реактора идеального смешения можно получить из соотношения: количество вещества, поступающего в элементарный объем в единицу времени равно количеству вещества, выходящему из этого объема, плюс скорость расходования веществ за счет химической реакции, протекающей в элементарном объеме, плюс скорость накопления вещества в элементарном объеме.

Так как вследствие идеального смешения реакционной массы концентрации реагирующих веществ одинаковы во всем объеме аппарата, можно составить уравнение материального баланса для реактора в целом:

Вход = выход + исчезновение реагента в результате реакции.

Нагрузка реактора по веществу А определяется выражением:

$$F_{A_0} = v_0 C_{A_0}, \quad (\text{VIII.7})$$

где C_{A_0} - начальная концентрация вещества А;

v_0 - объем реактора в единицу времени (или объемная скорость загружаемого вещества в единицу времени).

Количество вещества А, поступающего в реактор в единицу времени, моль F_{A_0} .

Количество вещества А, выходящее из реактора в единицу времени, моль F_A .

$$F_A = F_{A_0}(1 - x_A) = F_{A_0} - F_{A_0} \cdot x_A \quad (\text{VIII.8.})$$

Количество вещества А, исчезающее в единицу времени в результате реакции, моль

$$F_{A_0} x_A = (-v_A)V \quad (\text{VIII.9.})$$

$$\text{Откуда } \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{x_A}{-v_A}; \quad \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{v_0 C_{A_0}}, \quad (\text{VIII.10})$$

где v_0 - объемная скорость загружаемого вещества, или объемная скорость потока, м³

$$V = \frac{v_0 C_{A_0} \cdot x_A}{-v_A} \quad (\text{VIII.11})$$

Для нахождения соотношения между скоростью загрузки реагентов в проточный реактор и объемом реактора V удобно пользоваться понятием $S_{\text{усл}}$ - условной объемной скорости

$$\text{или } \tau_{\text{усл}} = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} x_A}{(-v_A)} = \frac{C_{A_0} - C_A}{-(-v_A)} \quad (\text{VIII.12})$$

$\tau_{\text{усл}}$ - условное время пребывания (например $\tau_{\text{усл}} = 2$ мин означает, что объем вещества, поступающего в реактор каждые 2 минуты, численно равен объему реактора).

S - условная объемная скорость (например $S = 5 \tau^{-1}$, означает, что при данных условиях объем вещества, поступающего за 1 час в реактор, численно равен его пятикратному объему).

Величины x_A и $(-v_A)$, входящие в уравнение (VIII.12), определяют для условий на выходе из реактора, которые в случае проточного аппарата идеального смешения аналогичны условиям в реакторе (т.е. что в реакторе, что на выходе из него эти величины одинаковы).

Или в общем виде:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{v_0 C_{A_0}} = \frac{x_{Af} - x_{Ai}}{(-v_A)_f} \quad (\text{VIII.13})$$

$$\text{или } \tau_{\text{усл}} = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A_0}}{F_{A_0}} = \frac{C_{A_0}(x_{Af} - x_{Ai})}{(-v_A)_f}, \quad (\text{VIII.14})$$

где входные параметры обозначены через индекс 0 , величины, относящиеся к условиям в реакторе и соответствующие частичному превращению исходного вещества - индексом i и выходные величины - индексом f . Расчетное уравнение для проточного реактора идеального смешения позволяет по трем из четырех величин x_{Ai} , $-v_A$, V и F_{A_0} непосредственно определить четвертую. Поэтому, изучая кинетику реакций в проточном аппарате идеального смешения, на основании

результатов опытов при различных значениях τ можно непосредственно найти скорость реакции. Вследствие простоты анализа экспериментальных данных реакторы такого типа целесообразно использовать при исследовании кинетики сложных химических превращений, для которых требуется раздельное определение скоростей реакций.

ПРИМЕР

Реакций $A + B \xrightarrow{k_1} R + S$ протекает в жидкой фазе и проводится в проточном реакторе идеального смешения объемом $0,12 \text{ м}^3$, причем $k_1 = 0,118 \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ и $k_2 = 0,05 \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$.

В реактор поступают непрерывно с одинаковыми объемными скоростями два потока жидкости, в одном из которых содержится $2,8 \text{ кмоль/м}^3$ вещества А, а в другом – $1,6 \text{ кмоль/м}^3$ вещества В.

Требуется определить, с какой скоростью необходимо подавать каждый раствор, чтобы за время пребывания в аппарате прореагировало 75% вещества В. Принять, что плотность жидкости в процессе реакции не изменяется.

РЕШЕНИЕ

Концентрации реагирующих веществ в точке смешения на входе в реактор соответственно равны: $C_{A_0} = 1,4 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{B_0} = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$; $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$.

При степени превращения вещества В, составляющей 75%, концентрации веществ в реакторе, а значит и в потоке, который выходит из аппарата, при $\varepsilon = 0$ (ε – относительное изменение объема фазы в ходе реакции) должны быть равны:

$$C_A = 1,4 - 0,6 = 0,8 \text{ кмоль/м}^3$$

$$C_B = 0,8 - 0,6 = 0,2 \text{ кмоль/м}^3$$

$$C_R = C_S = 0,6 \text{ кмоль/м}^3$$

$X_p = 0,8 \cdot 0,75 = 0,6$ – количество прореагировавшего вещества, кмоль/м³.

Скорость реакции в этих условиях составляет

$$-v_A = -v_B = k_1 C_A \cdot C_B - k_2 C_R C_S = 0,118 \cdot 0,8 \cdot 0,2 - 0,05 \cdot 0,6 \cdot 0,6 = 0,017 \text{ кмоль/м}^3.$$

Поскольку по условию плотность массы не изменяется и, следовательно, $\varepsilon = 0$, из уравнения (VIII.12) имеем

$$\tau_{\text{усл}} = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} x_{A_1}}{(-v_A)}, \text{ откуда найдем объемную скорость веществ,}$$

поступающих в реактор и выходящую из него

$$V_0 = \frac{V \cdot (-v_B)}{C_{B_0} \cdot x_B} = \frac{V \cdot (-v_A)}{C_{A_0} - C_A} = \frac{V(-v_B)}{C_{B_0} - C_B} = \frac{0,12 \cdot 0,017}{0,6} = 0,2 \cdot 0,017 = 0,2 \cdot 17 \cdot 10^{-3} =$$

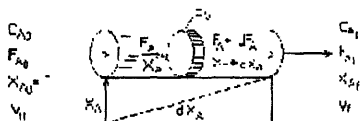
$$= 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{сек}$$

или $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{сек}$ для каждого потока, поступающего в реактор.

8.4 ПРОТОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ ВЫТЕСНЕНИЯ В СТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

В реакторе идеального вытеснения состав жидкости изменяется по длине реактора, поэтому материальный баланс по реагирующему веществу необходимо составлять для элементарного объема аппарата dV . Материальный баланс по веществу А выражается соотношением:

$$\begin{aligned} \text{Вход} &= \text{Выход} + \text{Исчезновение вещества А в результате реакции} \\ F_A &= (F_A + dF_A) + (-v_A)dV \quad ; \quad -dF = (-v_A)dV \quad dF_{A_0} = 0 \text{ пост.} \\ dF_A &= d[F_{A_0}(1 - x_A)] = -F_{A_0} dx_A \end{aligned} \quad (\text{VIII.15})$$



РАССТОЯНИЕ ПО ДЛИНЕ РЕАКТОРА

Рис. 8.3 Переменные величины, характеризующие проточный реактор идеального вытеснения.

Находим выражение материального баланса по веществу А для элементарного объема реактора, содержащего элементарный объем жидкости dV

$$\begin{aligned} -F_{A_0} \cdot dx_A &= (-v_A)dV \quad (dF_A) = -v_A \cdot dV \\ dF_A &= -F_{A_0} dx_A \\ F_{A_0} dx_A &= v_A dV \end{aligned}$$

Чтобы получить уравнение материального баланса для реактора в целом, необходимо проинтегрировать уравнение (VIII.15), имея в виду при этом, что скорость подачи компонента F_{A_0} постоянна, а скорость реакции зависит от концентрации веществ или степени их превращения.

Разделяя переменные получим:

$$\begin{aligned} \int_0^V \frac{dV}{F_{A_0}} &= \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A}, \text{ откуда } \frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{v_0 C_{A_0}} \\ \frac{V}{F_{A_0}} &= \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A}; \text{ или } \tau = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A} \end{aligned} \quad (\text{VIII.16})$$

Пользуясь уравнением (VIII.16), можно определить размеры реактора при заданной скорости подачи исходных веществ и заданной степени превращения основного компонента. Если сравнить уравнение (VIII.12) и (VIII.16), то основное отличие реактора идеального вытеснения от проточного реактора

$$t_{\text{усл.}} = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A_0} x_A}{-v_A} = \frac{C_{A_0} - C_A}{-v_A} \quad (\text{VIII.12})$$

$$\tau_{\text{ycl}} = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \pm \frac{dx_A}{-v_A}$$

(VIII.16)

идеального смешения заключается в том, что в первом случае скорость реакции является величиной переменной, а во втором - постоянной.

Напишем уравнение (VIII.16) в общем виде. Обозначая входные величины индексом 0, величины, соответствующие частичному превращению исходных веществ в реакторе, индексом i и величины, относящиеся к условиям на выходе из реактора, индексом f , можно записать:

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{V}{C_0 v_0} = \int_{x_{A_0}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-v_A} \quad \text{или}$$

$$\tau_{\text{ycl}} = \frac{1}{S} = \frac{V}{v_0} = C_{A_0} \int_{x_{A_0}}^{x_{A_f}} \frac{dx_A}{-v_A} \quad (\text{VIII.17})$$

Реактор идеального вытеснения, так же как и проточный реактор идеального смешения можно применять для изучения кинетики реакций. Графически анализ реактора идеального вытеснения аналогичен анализу периодически действующего реактора, с той только разницей, что t_{ycl} заменяется величиной τ и соответствующее уравнение для скорости реакции должно учитывать изменение плотности жидкости по мере прохождения ее через реактор.

При $\varepsilon=0$ (относительное изменение объема фазы в ходе реакции) работу реакторов обоих типов анализируют одним и тем же методом.

Для необратимой реакции n -го порядка имеем:

$$\tau = C_{A_0} \int_{x_{A_0}}^{x_A} \frac{dx_A}{k C_A^n} \quad (\text{VIII.18})$$

В случае если изменение объема смеси реагирующих веществ пропорционально степени их превращения, то

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0}(1-x_A)}{V_0(1+\varepsilon_A \cdot x_A)} = C_{A_0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A},$$

$$\text{тогда } \tau = \frac{1}{k \cdot C_{A_0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n dx_A}{(1-x_A)} \quad (\text{VIII.19})$$

В (VIII.18) вместо C_A^n подставляем ее значение через C_{A_0}

$$C_A^{n-1} = \frac{C_{A_0}}{C_{A_0}^n}$$

Для реакций нулевого порядка уравнение (VIII.19) упрощается и приобретает вид

$$k\tau = C_{A_0} \cdot x_A \quad (\text{VIII.20})$$

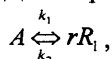
Для необратимых реакций первого порядка находим

$$k\tau = (1-\varepsilon_A) \ln \frac{1}{1-x_A} - \varepsilon_A \cdot x_A \quad (\text{VIII.21})$$

Для необратимых реакций второго порядка с одним исходным реагентом или двумя реагентами, имеющими равные концентрации на входе в реактор, получим:

$$C_{A_0} k \tau = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - x_A) + \varepsilon_A^2 \cdot x_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (\text{VIII.22})$$

Для обратимых реакций типа



протекающих при наличии или отсутствии инертных веществ, в случае, если каждую реакцию можно описать кинетическим уравнением I – порядка, применительно к реактору идеального вытеснения находим:

$$k_1 \tau = \frac{\varepsilon_A - x_A}{N} - \frac{N + \varepsilon_A}{N^2} \ln(1 - Nx_A) \quad (\text{VIII.23})$$

$$\text{где } N = 1 + \frac{k_2}{k_1}(1 + \varepsilon_A).$$

При реакциях, описываемых уравнениями более высоких порядков, целесообразно пользоваться методом графического интегрирования. Для этого строят график в координатах $\left(-\frac{1}{v_A}\right)$ и x_A и вычисляют площадь, ограниченную кривой, одной из осей координат и соответствующими пределами изменения переменной, отложенной по этой оси.

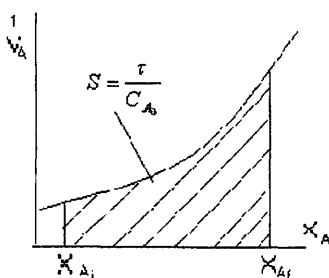
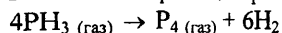


Рис. 8.4 Метод графического интегрирования для определения времени достижения заданной степени превращения вещества А.

ПРИМЕР

Гомогенная реакция разложения фосфина



протекает в газовой среде при $648,89^\circ\text{C}$ и описывается

кинетическим уравнением:

$$-v_{\text{PH}_3} = 2,78 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{PH}_3} = k \cdot C_{\text{PH}_3}.$$

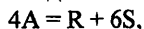
Какого размера должен быть реактор идеального вытеснения, чтобы при указанной температуре, давлении 4,6 атм и скорости подачи

чистого фосфина $5,03 \cdot 10^{-4}$ кмоль/сек степень его превращения составила 80%?

РЕШЕНИЕ

Введем обозначения: $A = \text{PH}_3$; $R = \text{P}_4$; $S = \text{H}_2$.

Тогда стехиометрическое уравнение реакции запишется в виде:



а кинетическое уравнение примет форму

$$-v_A = 2,78 \cdot 10^{-3} C_A = k \cdot C_A.$$

Объем реактора идеального вытеснения найдем по уравнению (VIII.16)

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_A}$$

$$V = F_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kC_A}$$

Учитывая, что при постоянном давлении

$$C_A = C_{A_0} \frac{1-x_A}{1+\varepsilon_A x_A} \quad (\text{из уравнения (VIII.19)})$$

выражение для определения объема реактора принимает вид

$$V = \frac{F_{A_0}}{kC_{A_0}} \int_0^{x_A} \frac{1+\varepsilon_A x_A}{1-x_A} dx_A.$$

Интегрируя это выражение, получаем уравнение (VIII.21) или

$$V = \frac{F_{A_0}}{kC_{A_0}} \left[(1+\varepsilon_A) \ln \frac{1}{1-x_A} - \varepsilon_A \cdot x_A \right]$$

Подставим в данное уравнение значение параметров

$$F_{A_0} = 5,03 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/сек}$$

$$k = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}; \quad \varepsilon_A = (7-4)/4 = 0,75, \text{ где}$$

7 – число молей (объемов) газа после реакции $1\text{P}_4 + 6\text{H}_2 = 7$

4 – число молей (объемов) газа до реакции $4\text{PH}_3 = 4$

$$\varepsilon = \frac{7-4}{4} = 3/4 = 0,75$$

ε – относительное изменение объема фазы в ходе реакции (по отношению к начальному)

$x_A = 0,8$ – степень превращения

$$C_{A_0} = \frac{P_{A_0}}{RT} = \frac{4,6 \text{ атм}}{0,0242 \frac{\text{м}^3 \text{ атм}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} \cdot 648,89^\circ \text{C}} = 0,293 \text{ кмоль/м}^3$$

При этих значениях переменных объем реактора составит:

$$\frac{5,03 \cdot 10^{-4} \text{ кмоль/сек}}{2,78 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1} \cdot 0,293 \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3}} \left[(1+0,75) \ln \frac{1}{0,2} - 0,75 \cdot 0,8 \right] = 1,465 \text{ м}^3$$

ПРИМЕР

Рассмотрим элементарную газофазную реакцию, протекающую по уравнению $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$

при постоянной температуре в реакторе идеального вытеснения.

Требуется:

а) найти расчетное уравнение для реактора, если исходная смесь содержит компоненты А, В, R и инертные вещества;

б) показать, как определяется условное время пребывания, если исходная смесь содержит эквимольные количества веществ А и В.

РЕШЕНИЕ

Кинетическое уравнение для этой элементарной реакции можно представить в виде

$$-v_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_R = k_1 \frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V} - k_2 \frac{N_R}{V}.$$

Поскольку давление в реакторе постоянно (т.к. $T = \text{const}$), а объем смеси реагентов частично увеличивается за счет превращения вещества А, запишем кинетическое уравнение в следующем виде:

$$-v_A = k_1 \frac{N_{A_0} - N_{A_0} \cdot x_A}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} \cdot \frac{N_{B_0} - N_{A_0} x_A}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)} - k_2 \frac{N_{R_0} + N_{A_0} x_A}{V_0(1 + \varepsilon_A x_A)}$$

обозначая $M = C_{B_0} / C_{A_0}$ и $M' = C_{R_0} / C_{A_0}$, получаем

$$-v_A = k_1 C_{A_0}^2 \frac{(1 - x_A) - (M - x_A)}{(1 + \varepsilon_A x_A)^2} - k_2 C_{A_0} \frac{M' + x_A}{1 + \varepsilon_A x_A}$$

Следовательно, расчетное уравнение для реактора идеального вытеснения может быть представлено в виде:

$$\tau_{\text{усл}} = C_{A_0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-v_A} = \int_0^{x_A} \frac{(1 + \varepsilon_A x_A)^2 dx_A}{k_1 C_{A_0} (1 - x_A)(M - x_A) - k_2 (M' + x_A)(1 + \varepsilon_A x_A)}$$

В этом уравнении для ε_A учитывает наличие инертных веществ в исходной смеси. В случае их отсутствия, а также при $C_{A_0} = C_{B_0}$; $C_R = 0$; $M = 1$; $M' = 0$ и $\varepsilon_A = -0,5$ выражение для расчета условного времени пребывания приобретает вид:

$$t = \int_0^{x_A} \frac{(1 - 0,5x_A)^2 dx_A}{k_1 C_{A_0} (1 - x_A)^2 - k_2 x_A (1 - 0,5x_A)}.$$

Необходимую величину условного времени пребывания можно найти графическим интегрированием этого уравнения

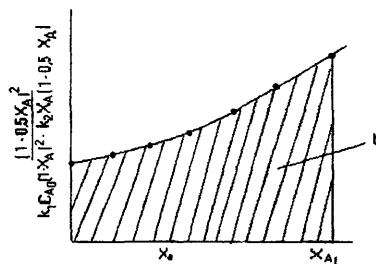


Рис. 8.5 Метод графического интегрирования для определения условного времени пребывания вещества А в объеме реактора.

ЛИТЕРАТУРА:

1. М.Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд. 3-е. Госхимиздат, 1975 г.
2. М.Х. Карапетьянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 2-е. Госхимиздат, 1974 г.
3. А.А. Акопян. Химическая термодинамика. Изд. «Высшая школа», М., 1963 г.
4. Я.И. Герасимов и др. Курс физической химии. Том I и II. Изд. «Химия», 1969 г.
5. В.А. Киреев. Краткий курс физической химии. Изд. «Химия», 1970 г.
6. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Изд. «ВШ», 1969 г.
7. С.Л. Киперман. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М., изд. «Химия», 1979 г.
8. Е.Т. Денисов. Кинетика гомогенных химических реакций. М., «Высшая школа», 1978 г.
9. Е.А. Мелвин-Хьюз. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., изд. «Химия», 1975 г.
10. М.Г. Гоникберг. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. «Химия», 1969 г.
11. Левеншпиль. О. Инженерное оформление химических процессов (перевод с англ.), изд. «Химия», М., 1969 г.
12. М.С. Закарьевский. Кинетика химических реакций. Изд. Ленинградского университета. 1952.
13. Е.Т. Денисов. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. Изд. «Наука». М., 1971.
14. Расчеты химико-технологических процессов. Под ред. И.П. Мухленова. Л. Химия, 1982.
15. Смирнов Н.Н., Ваянский А.И. Химические реакторы в примерах и задачах. Л., «Химия», 1977.
16. Авербух В.Я. и др. Практикум по общей химической технологии. Высшая школа, 1979.
17. Михаил Р., Кырлогану К. Реакторы в химической промышленности. «Химия», 1968.
18. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л., «Химия», 1967.
19. Соколовский А.А. Классификация равновесных диаграмм растворимости. – Изв. Вузов, 2, вып. 6, 1959.
20. Виктор М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. – Л.: Химия, 1972.

21. Перельман Ф.М. Изображение химических систем с любым числом компонентов. – М.: наука, 1965.
22. Дмитриевский Б.А. Графические расчеты по фазовым диаграммам солевых систем. Учебное пособие. – Ленинград, 1982.
23. Яхонтова Е.Л., Кузнецова А.Г. Графика солевых равновесий. – М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1970. – 192 с.
24. Яхонтова Е.Л., Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. – М.: Химия, 1982.
25. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 1, 2, «Мир». 1966.
26. Физическая химия. / Под ред. К.С.Краснова. м., 1982.
27. Даниельс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М., 1978.
28. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия, М., 1988.
29. Эткинс П. Физическая химия. М., 1980.
30. Е.С.Бугенов. Кинетика и катализ. Чимкент. – 1985. 62 стр.
31. Е.С.Бугенов. Расчет фазовых равновесий с использованием диаграмм растворимости двух и трехкомпонентных систем. Чимкент, 1991. 49 с.
32. Е.С.Бугенов. Теория электрометаллургических процессов. Алматы, 1993. 14 с.
33. Е.С.Бугенов. Окислительно-восстановительные реакции селена и его соединений. Алматы, 1996 г., 52 с.
34. Е.С.Бугенов. Окислительно-восстановительные реакции мышьяка, фосфора и их соединений. Алматы, 1997 г., 132 с.
35. Е.С.Бугенов, Б.К.Мустахимов. Бейорганикалык заттар технологиясындагы термодинамикалык талдау. КазНТУ. Алматы, 1999. 38 с.
36. Е.С.Бугенов, Б.К.Мустахимов. Фазалык тепе-тендіктегі және уш компонентті жүйелердің еру диаграммаларын пайдалана отырып есептеу. Алматы, 2000. 57 б.
37. Е.С.Бугенов, Р.А.Казова, М.Н.Казов. Расчет термодинамических величин химических соединений. Чимкент, 1988, 87 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Химическая термодинамика	
1. Первое начало термодинамики.....	9
1.1 Термохимия и закон Гесса.....	13
1.2 Теплоемкость и энтальпия.....	17
1.3 Влияние температуры на тепловой эффект реакции Закон Кирхгофа.....	18
2. Второе начало термодинамики.....	19
2.1 Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами.....	21
2.2 Вычисление ΔS для равновесного фазового перехода.....	23
2.3 Вычисление ΔS для равновесного нагревания или охлаждения.....	23
3. Термодинамические и химические потенциалы и общие условия равновесия.....	24
4. Химический потенциал.....	28
4.1 Химический потенциал идеального газа.....	31
4.2 Способы расчета изменения изобарно- и изохорно-изотермического потенциалов в некоторых конкретных процессах.....	33
5. Классификация равновесий.....	35
6. Химическое равновесие.....	36
6.1 Методы расчета константы равновесия (K_p).....	38
6.1.1 Метод определения K_p по различным уравнениям.....	38
6.1.2 Приближенный метод.....	40
6.1.3 Определение K_p по абсолютным значениям энтропий.....	41
6.1.4 Определение K_p с помощью приближенного уравнения Нернста.....	41
6.2 Влияние различных условий на химическое равновесие.....	42
6.2.1 Влияние температуры	42
6.2.2 Влияние давления	43
6.2.3 Влияние концентрации	43
6.2.4 Влияние инертных примесей.....	44
6.2.5 Соотношение реагентов.....	45
6.3 Равновесные превращения	45
6.3.1 Расчет равновесного превращения.....	47
6.3.2 Степень превращения.....	48
7. Примеры решения задач.....	51
Глава II. Растворы	59
2.1 Идеальные растворы	65
2.2 Бесконечно разбавленные растворы. Закон Генри.....	66
2.3 Растворимость	67

2.4	Равновесие бинарный раствор – пар для полностью смешивающихся жидкостей. Уравнение Гиббса – Дюгема.....	72
2.5	Равновесие жидкость – пар и перегонка бинарных летучих смесей.....	77
2.6	Реальные растворы. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.....	79
2.7	Законы Коновалова.....	80
2.8	Примеры решения задач.....	82
Глава III. Фазовые равновесия в растворах.....		86
3.1	Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Перегонка с водяным паром.....	87
3.2	Расчет равновесия “твердый компонент – насыщенный раствор”.....	88
3.3	Однокомпонентные гетерогенные системы.....	89
3.4	Влияние различных факторов на давление насыщенного пара от температуры	92
3.5	Зависимость давления насыщенного пара от общего давления.....	94
3.6	Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара.....	96
3.7	Методы расчета давления насыщенного пара компонента и теплот фазовых превращений. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах (уравнение Клапейрона – Клаузиуса).....	99
3.8	Примеры решения задач.....	100
Глава IV. Расчет фазовых равновесий с использованием диаграмм растворимости двух- и трехкомпонентных систем.....		104
4.1	Двухкомпонентные системы.....	105
4.1.1	Расчеты с применением правила рычага.....	109
4.1.2	Расчеты по неизменному компоненту.....	109
4.1.3	Расчеты по уравнениям материального баланса.....	110
4.1.4	Примеры расчетов.....	111
4.1.5	Задачи для самостоятельного решения.....	119
4.2	Трехкомпонентные системы.....	121
4.2.1	Примеры расчетов.....	126
4.2.2	Задачи для самостоятельного решения.....	137
Глава V. Кинетика гомогенных химических реакций.....		141
5.1	Реакции первого порядка.....	143
5.2	Реакции второго порядка.....	143
5.3	Реакции третьего порядка.....	144
5.4	Методы определения порядка реакции.....	145
5.4.1	Метод Вант-Гоффа.....	145

5.4.2 Метод подстановки экспериментальных данных в соответствующие уравнения.....	147
5.4.3 Метод графического дифференцирования.....	149
5.4.4 Определение времени полупревращения.....	150
5.4.5 Графический метод определения порядка реакции.....	153
5.4.6 Определение порядка реакции по методу Оствальда – Нойеса.....	156
5.4.7 Примеры на определение порядка реакций.....	156
5.5 Зависимость константы скорости реакции от температуры. Энергия активации.....	160
5.6 Примеры решения задач.....	163
5.7 Задачи по химической кинетике для самостоятельного решения.....	170
Глава VI. Химическая кинетика для гетерогенных процессов.....	177
6.1 Вывод формул выщелачивания.....	179
6.2 Основные положения кинетики гетерогенных процессов.....	183
6.2.1 Закономерности внешней диффузии.....	186
6.2.2 Закономерности внутренней диффузии.....	187
6.2.3 Закономерности и особенности химической кинетики, учитываемые в гетерогенном процессе.....	188
6.3 Кинетические параметры процессов и реакционная способность твердых веществ.....	193
6.3.1 Топохимические реакции.....	194
6.3.2 Автокаталитические реакции.....	195
6.3.3 Другие методы оценки константы скорости.....	196
6.3.4 Удельная скорость растворения.....	200
6.3.5 Энергия активации.....	201
6.3.6 Истинная и кажущаяся энергии активации химических реакций.....	202
6.3.7 Роль адсорбции в кинетике гетерогенных реакций на границе твердое – жидкость.....	208
Глава VII. Катализ.....	212
7.1 Гомогенный катализ	212
7.2 Гетерогенный катализ.....	213
7.3 Свойства катализаторов.....	215
7.4 Кинетическая и диффузионная область гетерогенно - каталитического процесса	222
7.5 Адсорбция в теории катализа	225
Глава VIII. Расчет реакторов.....	227
8.1 Основные типы реакторов.....	227
8.2 Реакторы периодического действия.....	229
8.3 Проточные реакторы смешения в стационарных условиях.....	230

8.4 Проточные реакторы вытеснения в стационарных условиях.....	233
Литература	239
Содержание	241

Подписано в печать 02.02.2004 г. Формат 60х84\16
Усл.п.л.- 15.25. Усл.изд.л.-14,42. Печать офсетная.
Тираж 180. Заказ- 21.

Отпечатано в ТОО « Print-S»
480082 г. Алматы, Ибрагимова,1