



Организация
Объединенных Наций по
вопросам образования,
науки и культуры



Международный
центр компетенций
в горнотехническом образовании
под эгидой ЮНЕСКО

**Международная специальная краткосрочная программа
Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании под эгидой ЮНЕСКО**

**РАЗРАБОТАНА В РАМКАХ СОДЕЙСТВИЯ ЭКСПОРТА
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УСЛУГ**

**«ХИМИЧЕСКИЙ ИНЖИНИРИНГ
В МЕТАЛЛУРГИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ»**

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

**Руководитель
программы:**

д.т.н., Черемисина О.В

**Составитель
программы:**

д.т.н., Литвинова Т.Е.



ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

1. Общие положения

1.1. Цель программы

Цель программы – приобретение теоретических знаний и практических навыков, связанных с современными методами и подходами физико-химического моделирования процессов и явлений, составляющих основу разработки новых и модернизации существующих технологий в области химико-металлургических технологий и решения задач междисциплинарного характера.

1.2. Основные задачи программы

Получение дополнительных знаний, умений и навыков в области

- современных методов исследования и моделирования свойств веществ и закономерностей протекания процессов металлургических, химических технологий;
- практического применения приемов и методов физико-химического моделирования для решения задач разработки новых и модернизации действующих технологий и в области решения вопросов междисциплинарного характера;
- организации и проведения теоретических и экспериментальных исследований, связанные с определением физико-химических параметров технологических процессов применительно к различным объектам минерально-сырьевого комплекса
- общих тенденций модернизации существующих и формирования новых технологических процессов применительно к различным объектам минерально-сырьевого комплекса.

1.3. Категория слушателей

Студенты и аспиранты, обучающиеся по направлениям подготовки, связанным с металлургическими и химическими технологиями, технологиями защиты окружающей среды.

1.4. Планируемые результаты обучения

Результаты освоения Программы определяются сформированными у выпускника компетенциями, т.е. его способностью применять знания, умения, опыт и личностные качества в соответствии с задачами профессиональной деятельности. Дополнительные профессиональные компетенции сформированы на основе профессиональных стандартов, соответствующих профессиональной деятельности выпускников, а также на основе анализа требований к профессиональным компетенциям, предъявляемым к выпускникам на рынке труда, обобщения отечественного и зарубежного опыта.

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла	Знать этапы жизненного цикла проекта; этапы разработки и реализации проекта; методы разработки и управления проектами Уметь разрабатывать проект с учетом анализа альтернативных вариантов его реализации, определять целевые этапы, основные направления работ; объяснить цели и сформулировать задачи, связанные с подготовкой и реализацией проекта; управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла Владеть навыками применения методик разработки и управления проектом; методами оценки потребности в ресурсах и эффективности проекта

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность решать производственные и (или) исследовательские задачи на основе фундаментальных знаний в области металлургии и/или химической технологии	<p>Демонстрация умения использовать фундаментальные знания в профессиональной деятельности для решения конкретных задач химико-металлургического производства</p> <p>Знать содержание естественнонаучных дисциплин, составляющих теоретическую основу модулей профильной подготовки</p> <p>Уметь решать профессиональные задачи в области металлургии и химической технологии, используя фундаментальные знания, применять фундаментальные знания для решения задач в междисциплинарных областях профессиональной деятельности</p> <p>Владеть навыком решения исследовательских и производственных задач, относящихся к области металлургии и металлообработки с применением фундаментальных знаний</p>
Способность оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизировать и обобщая достижения в отрасли металлургии и смежных областях	<p>Знать отечественный и международный опыт в области металлургии и химического инжиниринга, методики оценки экономической эффективности технологического процесса.</p> <p>Уметь собирать, обрабатывать, анализировать и обобщать результаты экспериментов и исследований в области металлургии и оценивать экономический эффект от внедрения новой техники и новых технологий</p> <p>Владеть проведением маркетинговых исследований научно-технической информации. Диагностикой объектов металлургического производства на основе анализа научно-технической информации о технологических процессах</p>
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	<p>Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия</p> <p>Уметь понимать и толерантно воспринимать межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия</p> <p>Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия</p>
Способность организовать контроль образцов сырья, материалов, полуфабрикатов и готовой продукции на производстве	<p>Знать методики контроля технологических свойств материалов. Методы анализа и контроля качества продукции металлургического производства. Управление качеством продукции металлургического производства</p> <p>Уметь применять статистические методы контроля</p> <p>Владеть анализом влияния качества сырья и работоспособности оборудования на технологию производственного процесса и качество продукции</p>

1.5. Требования к результатам освоения программы

С целью достижения указанных в п. 1.4 дополнительных профессиональных компетенций, слушатели в процессе освоения Краткосрочной программы должны получить знания по вопросам основ функционирования и общих тенденций развития и модернизации существующих объектов химико-металлургического комплекса, формирования новых технологических процессов; развить умения организовывать и проводить теоретические и экспериментальные исследования, связанные с определением физико-химических параметров технологических процессов применительно к различным объектам химико-металлургического комплекса; приобрести навыки проведения теоретических и экспериментальных исследований, связанных с определением физико-химических параметров технологических процессов применительно к различным объектам химико-металлургического комплекса.

1.6. Календарный учебный график

Условные обозначения:

Теоретическое обучение	час
Итоговая аттестация	ИА

Форма обучения	Дни / ауд. час														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
очная	2	6	6	6	6	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-

1.7. Учебный план

№	Наименование дисциплин (модуля)	Всего часов	В том числе					
			Лекции	Практические занятия (семинары)	Лабораторные занятия	Самостоятельная работа	Выездные мастер-классы	Итоговая аттестация
1	Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга	2	2	-	-	-	-	-
2	Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	8	2	4	-	2	-	-
3	Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	7	2	4	-	1	-	-
4	Модуль 3. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды	8	2	-	4	2	-	-
5	Модуль 4. Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта	7	2	-	4	1	-	-
6	Итоговая аттестация	4	-	-	-	-	-	4
	Всего	36	10	8	8	6	-	4

1.8. Объем программы и виды учебной работы

Вид учебной работы	Часы
Лекционные занятия	10
Практические и лабораторные занятия	16
Выездные мастер-классы	-
Итоговая аттестация	4
Всего очных занятий	26
Самостоятельная работа, включая подготовку к итоговой аттестации	10
Общий объем программы	36

2. Содержание обучения

2.1. Содержание образовательных модулей

Наименование профессионального модуля	Содержание учебного материала	Объем часов
Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга	Понятие о химическом инжиниринге. Применение химического инжиниринга в различных отраслях промышленности. Объекты химического инжиниринга	2
Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	Моделирование химико-металлургических систем с применением законов и уравнений физической химии. Диаграммы Эллингхема, их использование для моделирования химических реакций. Диаграммы состояния «ж-т» и «ж-ж»: применение при формировании технических решений. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ. Использование термодинамического моделирования при описании химико-металлургических систем.	8
Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	Организация производства попутной продукции. Химическая конверсия как способ расширения ассортимента продукции. Диаграммы состояния многокомпонентных систем. Химическая конверсия солей: анализ диаграмм состояния водно-солевых систем. Идеи «зеленой химии» как основной тенденции развития ресурсосберегающих технологий.	7
Модуль 3. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды	Вовлечение в производственный процесс вторичных и техногенных ресурсов. Сочетание термодинамики и кинетики для описания и моделирования процессов защиты окружающей среды. Физикохимия концентрирования и извлечения компонентов растворов: кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования. Использование достижений фундаментальных исследований в области технологий защиты окружающей среды	8
Модуль 4. Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта	Современные аппаратные методы контроля вещественного состава сырья и продукции. Основные принципы выбора метода аналитического	7

Наименование профессионального модуля	Содержание учебного материала	Объем часов
	контроля. Основные принципы выбора схемы аналитического контроля. Методы контроля «insitu», рациональный подход к контролю протекания процесса. Выбор метода и методики аналитического контроля: входной контроль сырья, текущий контроль продукции и технологических режимов применительно к действующим крупномасштабным производствам	

2.2. Рабочие программы дисциплин (модулей)

представлены в Приложении 1.

2.3. Формы аттестаций по программе

Для оценки качества усвоения знаний, умений и опыта деятельности предусмотрены текущий и итоговый виды контроля.

Текущий контроль успеваемости осуществляется на основе письменных работ, которые содержат контрольные вопросы по каждому изучаемому модулю и должны быть сданы обучающимися в ходе учебного периода.

Форма итоговой аттестации по программе – **зачет**.

К зачету допускаются только те слушатели, которые успешно сдали все задания и отчеты по лабораторным работам по изученным модулям.

Зачет поводят в простой письменной форме по билетам. Структура всех билетов одинакова и содержит два теоретических вопроса и практическое задание.

При подготовке ответа на каждый вопрос следует придерживаться структуры соответствующей темы, предложенной в разделе «Содержание разделов учебной дисциплины (модуля)» Рабочей программы.

При подготовке к зачету целесообразно составить план (схему) ответа на каждый вопрос и зафиксировать его на каком-либо носителе. По отдельным этапам такого плана полезно записать основные тезисы. Не следует стараться выучить весь материал наизусть. Важно понять материал, чему будет способствовать концентрация мыслей на ключевых определениях и понятиях.

2.4. Оценочные материалы (фонд оценочных средств)

Примерный перечень вопросов для подготовки к зачету

Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга

1. Что называют химическим инжинирингом?
2. Что является основной и побочной продукцией в металлургической промышленности?
3. Какие факторы определяют качество и ассортимент побочной продукции?
4. Каковы этапы разработки новых технических решений?
5. Что входит в понятие химическая схема?
6. Что понимают под термином «принципиальная схема»

Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства

1. Как запишется в общем случае уравнение закона действующих масс для процесса кальцинации?
2. Каким уравнением в общем случае можно описать процессы обжига?
3. Какую информацию получают при изучении диаграмм состояния систем металлургического производства?

4. Как записывается уравнение закона действующих масс применительно к системам глиноземного производства?

5. Какие физико-химические процессы используют при получении редких и редкоземельных металлов?

6. Опишите основные экстракционные системы, применяемые в технологиях получения цветных и редких металлов.

Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий

1. Каковы основные принципы «Зеленой химии»?

2. Что понимают под термином «наилучшие доступные технологии»?

3. Сформулируйте основные принципы разработки малоотходных технологий

4. Приведите примеры малоотходных технологий в области металлургии или химического производства.

5. Приведите примеры вовлечения в производственный процесс нетрадиционного сырья техногенного происхождения.

Модуль 3. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды

1. Какие фундаментальные законы физической и коллоидной химии применяют для разработки технологий утилизации и очистки пром. стоков?

2. Приведите общую классификацию методов очистки.

3. В каких случаях применяют деструктивные методы очистки?

4. К какому типу методов следует отнести способы удаления грубодисперсных загрязнений?

5. Каковы основные закономерности сорбционной очистки стоков от ПАВ?

6. Как влияют различные факторы на величину растворимости?

Модуль 4. Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта

1. Приведите общую классификацию методов анализа.

2. Что называют чувствительностью метода?

3. Что называют точностью метода/методики?

4. Что понимают под термином «верхний порог определения»?

5. Каким требованиям должна отвечать генеральная проба?

6. Какие методы анализа применяют при определении макроколичеств вещества?

7. Какие требования предъявляют к контрольным образцам спектрального анализа?

8. Какие методы анализа относят к арбитражным?

Пример задания письменной работы

1. Как запишется в общем случае уравнение закона действующих масс для процесса кальцинации?

2. Как влияют различные факторы на величину растворимости?

3. По приведенному описанию определить качественный состав пробы и составить химическую схему выделения металлов в виде гидроксидов или солей; показать пути утилизации солей щелочных металлов и/или аммония.

К пробе раствора нитратов прибавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отфильтровали. На осадок подействовали раствором аммиака. Получили темный осадок. Воздействие на аммиачный раствор азотной кислоты ни привело к образованию осадка. К солянокислому раствору прибавили гидроксид натрия. Образовался аморфный осадок белого цвета, нерастворимый в избытке щелочи. Осадок отфильтровали, растворили в соляной кислоте, прибавили гидроксид аммония до $\text{pH} = 9$ и гидроортофосфат натрия. Образовался кристаллический осадок белого цвета. Щелочной фильтрат нейтрализовали соляной кислотой до $\text{pH} = (5,5 \pm 0,5)$ и прибавили гексанирокобальтат (III) натрия. Образовался осадок желтого цвета.

2.4.1 Критерии оценивания

Критерии оценок промежуточной аттестации

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение более 50 % лекционных и лабораторных занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение курса выполнил работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % лекционных и лабораторных занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

Критерии оценок итоговой аттестации: примерная шкала оценивания знаний по выполнению заданий зачета:

Оценка	
Не зачтено	Зачтено
Посещение менее 50 % лекционных и практических занятий	Посещение не менее 50 % лекционных и практических занятий
Обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы	Обучающийся хорошо знает материал, грамотно и по существу излагает его, допуская некоторые неточности в ответе на вопрос.
Не умеет находить решения большинства предусмотренных программой обучения заданий	Уверенно находит решения предусмотренных программой обучения заданий
Большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено	Предусмотренные программой обучения задания успешно выполнены

2.5. Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций)

представлены в Приложении 2.

2.6. Вид документа, подтверждающий прохождение обучения

После успешного окончания обучения выдается сертификат о прохождении Международной специальной краткосрочной программы под эгидой Международного центра ЮНЕСКО: «Химический инжиниринг в металлургии и химической технологии».

3. Организационно-педагогические условия реализации программы:

3.1. Материально-технические условия реализации программы

Для реализации программы при проведении занятий лекционного типа и практических занятий используются специализированные аудитории, оснащенные мультимедийными проекторами и комплектом аппаратуры, позволяющей демонстрировать текстовые и графические материалы. Лабораторные помещения оснащены специальным оборудованием, лабораторными установками, аналитическим оборудованием. Помещение для самостоятельной работы, групповых и индивидуальных консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации: 15 посадочных мест, доступ к сети «Интернет», в электронную информационно-образовательную среду Университета.

3.2. Кадровое обеспечение образовательного процесса по программе

№	Фамилия, Имя, Отчество	Образование (вуз; год окончания; специальность)	Должность, ученая степень, звание, стаж работы в данной или аналогичной области, лет	Количество научных и учебно-методических публикаций
Руководитель программы				
1	Черемисина Ольга Владимировна	Высшее, Ленинградский государственный университет, 1989 г., химик	зав. кафедрой физической химии, доктор технических наук, профессор, стаж работы более 20 лет	Автор более 150 научных работ
Профессорско-преподавательский состав программы				
2	Берлинский Игорь Вячеславович	Высшее, Санкт-петербургский государственный университет. 2004 г., химик	доцент кафедры физической химии, кандидат химических наук, стаж работы более 10 лет	Автор более 40 научных работ
3	Жадовский Иван Тарасович	Высшее, Горный университет, 2007 г., инженер, специальность теплофизика, автоматизация и экология промышленной печи	доцент кафедры физической химии, кандидат химических наук, стаж работы более 10 лет	Автор более 40 научных работ.
4	Луцкий Денис Сергеевич	Высшее, Горный университет, 2007 г., инженер, металлургия	доцент кафедры физической химии, кандидат технических наук, стаж работы более 10 лет	Автор более 70 научных работ.
5	Пономарева Мария Александровна	Высшее, Горный университет, 2011 г., инженер, Химическая технология по переработке природных энергоносителей	ассистент кафедры физической химии, кандидат химических наук, стаж работы более 5 лет	Автор более 30 научных работ
6	Сергеев Василий Валерьевич	Высшее, Горный университет, 2013 г., инженер-эколог, инженерная защита окружающей среды	ассистент кафедры физической химии, кандидат технических наук, стаж работы более 5 лет	Автор более 30 научных работ
7	Литвинова Татьяна Евгеньевна	Высшее, Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1991 г., инженер-химик-технолог	профессор кафедры физической химии, доктор технических наук, доцент, стаж работы более 20 лет	Автор более 120 научных работ

Приложение 1
к образовательной программе –
«Международная специальная краткосрочная
Программа под эгидой Международного центра ЮНЕСКО
«Химический инжиниринг в металлургии и химической технологии»

Рабочая программа модуля

«Химический инжиниринг процессов и систем химико-металлургического производства»

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области химического инжиниринга процессов и систем химико-металлургических производств.

Основные задачи:

Приобретение теоретических знаний и практических навыков для развития способности

- решать производственные или исследовательские задачи на основе фундаментальных знаний в области физической химии;
- находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности;
- осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий.

2. Планируемые результаты обучения

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла	<p>Знать этапы жизненного цикла проекта; этапы разработки и реализации проекта; методы разработки и управления проектами</p> <p>Уметь разрабатывать проект с учетом анализа альтернативных вариантов его реализации, определять целевые этапы, основные направления работ; объяснить цели и сформулировать задачи, связанные подготовкой и реализацией проекта; управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла</p> <p>Владеть навыками применения методик разработки и управления проектом; методами оценки потребности в ресурсах и эффективности проекта</p>
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	<p>Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия</p> <p>Уметь понимать и толерантно воспринимать межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия</p> <p>Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия</p>

3. Структура и содержание модуля

3.1. Структура модуля

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контроля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
1	Предмет и задачи химического инжиниринга	2	2	-	-	-	текущий
2	Моделирование химико-металлургических систем с применением законов и уравнений физической химии	2	2	-	-	-	текущий
3	Использование термодинамического моделирования при описании химико-металлургических систем	3	-	2	-	1	текущий
4	Диаграммы состояния ж-т и ж-ж: применение при формировании технических решений	3	-	2	-	1	текущий
ИТОГО		10	4	4	-	2	-

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга	Понятие о химическом инжиниринге. Применение химического инжиниринга в различных отраслях промышленности. Объекты химического инжиниринга	2
2	Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	Моделирование химико-металлургических систем с применением законов и уравнений физической химии	2
ИТОГО			4

3.3. Практические занятия (семинары)

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика практических занятий (семинаров)	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	Практическое занятие «Использование термодинамического моделирования при описании химико-металлургических систем»	2
		Практическое занятие «Диаграммы состояния ж-т и ж-ж: применение при формировании технических решений»	2
ИТОГО			4

3.4. Лабораторные занятия

Не предусмотрены

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	Использование термодинамического моделирования при описании химико-металлургических систем

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Химический инжиниринг процессов и систем химико-металлургического производства» промежуточный контроль включает сдачу домашнего задания

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение

5.1. Основная литература

1. Практикум по физической химии: учебное пособие. / Под редакцией М.И. Гельфмана. СПб.: Лань. 2004. 256 с. https://e.lanbook.com/book/4031#book_name
2. Физическая химия: учебное пособие. / Н.М. Селиванова, Л.А. Павличенко, Г.В. Булидорова, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинова. Казань : КНИТУ. 2016. 188 с. https://e.lanbook.com/book/102111#book_name
3. Буданов В.В. Ключевые вопросы курса физической химии: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. 2007. 48 с. <https://e.lanbook.com/book/4493>
4. Свиридов А.В., Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань. 2016. 600 с. <https://e.lanbook.com/book/87726>
5. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика: учебное пособие. М.: Физматлит. 2004. 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

5.2. Дополнительная литература

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html
2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrohimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html
4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>
5. Atkins P., Paula J. Physical Chemistry. Text book. Eighth edition. New York. W.H. Freeman and Company. 2006. 1085 p. [http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry\(8th%20ed\)\[英语\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[英语]Atkins.pdf)

6. Mortimer R.G. Physical Chemistry. Text book. Third edition. Elsevier. Academic Press. 2008. 1405 p. http://ebook3000.samaragbi.ru/Physical-Chemistry--Third-Edition_97769.html
7. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and Applications. Second edition. New York. John Wiley & Sons. 519 p. http://hky.njnu.edu.cn/jpkc/wzattach/211908_933929.pdf
8. Cooksy A. Physical chemistry. Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics. Text book. Pearson Education. 2014. 567 p. https://astro.ins.urfu.ru/sites/default/files/upload_files/temp/1/termstat.pdf
9. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams. Centre de Recherche en Calcul-Thermodynamique (CRCT). École Polytechnique de Montréal. 2011. 170 p. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42-Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf>
10. Malijevsk'y A. Physical chemistry in brief. Prague. Institute of Chemical Technology. 2005. 466 p. <http://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>

5.3. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы

Методические рекомендации для самостоятельной работы по учебной дисциплине «Физико-химические основы современных промышленных технологий». http://ior.spmi.ru/system/files/srs/srs_1541575280.pdf

5.4. Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/
3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
4. Электронно-библиотечная система «Znanium.com»; <http://znanium.com>
5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

6. Материально-техническое обеспечение

Специализированные аудитории, используемые при проведении занятий лекционного типа оснащены мультимедийными проекторами и комплектом аппаратуры, позволяющей демонстрировать текстовые и графические материалы.

Рабочая программа дисциплины (модуля)

«Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий»

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области современных методов и подходов формирования малоотходных технологий.

Основные задачи:

Приобретение теоретических знаний и практических навыков для развития способности

- осуществлять разработку и внедрение в производство ресурсосберегающих технологий, прогрессивных норм расхода основных видов сырья и материалов;
- оценивать рационализаторские предложения по совершенствованию технологии производства и давать заключения о целесообразности их использования, в том числе с позиций обеспечения безопасности производственной деятельности и защиты окружающей среды;

2. Планируемые результаты обучения

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность решать производственные и (или) исследовательские задачи на основе фундаментальных знаний в области металлургии и/или химической технологии	<p>Демонстрация умения использовать фундаментальные знания в профессиональной деятельности для решения конкретных задач химико-металлургического производства</p> <p>Знать содержание естественнонаучных дисциплин, составляющих теоретическую основу модулей профильной подготовки</p> <p>Уметь решать профессиональные задачи в области металлургии и химической технологии, используя фундаментальные знания, применять фундаментальные знания для решения задач в междисциплинарных областях профессиональной деятельности</p> <p>Владеть навыком решения исследовательских и производственных задач, относящихся к области металлургии и металлообработки с применением фундаментальных знаний</p>
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	<p>Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия</p> <p>Уметь понимать и толерантно воспринимать межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия</p> <p>Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия</p>

3. Структура и содержание модуля

3.1. Структура модуля

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контроля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
1	Организация производства попутной продукции. Вовлечение в производство вторичных и техногенных ресурсов	2	2	-	-	-	текущий
2	Химическая конверсия как способ расширения ассортимента продукции	3	-	2	-	1	текущий

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контро ля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
3	Диаграммы состояния многокомпонентных систем	2	-	2	-	-	текущий
	ИТОГО	7	2	4	-	1	-

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	Организация производства попутной продукции. Вовлечение в производство вторичных и технологических ресурсов	2

3.3. Практические занятия (семинары)

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика практических занятий (семинаров)	Трудоемкость в ак. часах
1	Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	Практическое занятие «Химическая конверсия как способ расширения ассортимента продукции»	2
		Практическое занятие «Диаграммы состояния многокомпонентных систем»	2
	ИТОГО		4

3.4. Лабораторные занятия

Не предусмотрены

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	Идеи «зеленой химии» как основной тенденции развития ресурсосберегающих технологий

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий» текущий контроль включает сдачу домашнего задания

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение

5.1. Основная литература

1. Практикум по физической химии: учебное пособие. / Под редакцией М.И. Гельфмана. СПб.: Лань. 2004. 256 с. https://e.lanbook.com/book/4031#book_name
2. Физическая химия: учебное пособие. / Н.М. Селиванова, Л.А. Павличенко, Г.В. Булидорова, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинова. Казань : КНИТУ. 2016. 188 с. https://e.lanbook.com/book/102111#book_name
3. Буданов В.В. Ключевые вопросы курса физической химии: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. 2007. 48 с. <https://e.lanbook.com/book/4493>

4. Свиридов А.В., Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань. 2016. 600 с. <https://e.lanbook.com/book/87726>

5. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика: учебное пособие. М.: Физматлит. 2004. 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

5.2. Дополнительная литература

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html

2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrohimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html

3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html

4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>

5. Atkins P., Paula J. Physical Chemistry. Text book. Eighth edition. New York. W.H. Freeman and Company. 2006. 1085 p. [http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry\(8th%20ed\)\[英语\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[英语]Atkins.pdf)

6. Mortimer R.G. Physical Chemistry. Text book. Third edition. Elsevier. Academic Press. 2008. 1405 p. http://ebook3000.samaragbi.ru/Physical-Chemistry--Third-Edition_97769.html

7. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and Applications. Second edition. New York. John Wiley & Sons. 519 p. http://hky.njnu.edu.cn/jpkc/wzattach/211908_933929.pdf

8. Cooksy A. Physical chemistry. Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics. Text book. Pearson Education. 2014. 567 p. https://astro.ins.urfu.ru/sites/default/files/upload_files/temp/1/termstat.pdf

9. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams. Centre de Recherche en Calcul-Thermodynamique (CRCT). École Polytechnique de Montréal. 2011. 170 p. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42-Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf>

10. Malijevsk' y A. Physical chemistry in brief. Prague. Institute of Chemical Technology. 2005. 466 p. <http://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>

5.3. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы

Методические рекомендации для самостоятельной работы по учебной дисциплине «Физико-химические основы современных промышленных технологий». http://ior.spmi.ru/system/files/srs/srs_1541575280.pdf

5.4. Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru

2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/

3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>

4. Электронно-библиотечная система «Znaniy.com»; <http://znaniy.com>

5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>

6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>

7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
 8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
 9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
 10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

6. Материально-техническое обеспечение

Специализированные аудитории, используемые при проведении занятий лекционного типа оснащены мультимедийными проекторами и комплектом аппаратуры, позволяющей демонстрировать текстовые и графические материалы.

Рабочая программа дисциплины (модуля)

«Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды»

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области химического инжиниринга формирования процессов и технологий защиты окружающей среды.

Основные задачи:

Приобретение теоретических знаний и практических навыков для развития способности

- способность оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в отрасли химической технологий, металлургии и смежных областях;

- способность и готовность к использованию современных методов постановки и решения задач, лабораторного моделирования и масштабирования с учетом особенностей производства;

2. Планируемые результаты обучения

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в отрасли металлургии и смежных областях	<p>Знать отечественный и международный опыт в области металлургии и химического инжиниринга, методики оценки экономической эффективности технологического процесса.</p> <p>Уметь собирать, обрабатывать, анализировать и обобщать результаты экспериментов и исследований в области металлургии и оценивать экономический эффект от внедрения новой техники и новых технологий.</p> <p>Владеть проведением маркетинговых исследований научно-технической информации. Диагностикой объектов металлургического производства на основе анализа научно-технической информации о технологических процессах.</p>
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	<p>Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия.</p> <p>Уметь понимать и толерантно воспринимать</p>

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
	<p>межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия</p> <p>Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия.</p>

3. Структура и содержание модуля

3.1. Структура модуля

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контроля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
1	Вовлечение в производство вторичных и техногенных ресурсов	2	2	-	-	-	-
2	Физикохимия концентрирования и извлечения компонентов растворов: кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования	6	-	-	4	2	-
	ИТОГО	8	2	-	4	2	-

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды	Физико-химические основы разработки процессов газо-водоочистки	2

3.3. Практические занятия (семинары)

Не предусмотрено

3.4. Лабораторные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика лабораторных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды	Физикохимия концентрирования и извлечения компонентов растворов: кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования	4

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды	Использование достижений фундаментальных исследований в области технологий защиты окружающей среды

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды» текущий контроль включает сдачу отчёта по лабораторной работе

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение

5.1. Основная литература

1. Практикум по физической химии: учебное пособие. / Под редакцией М.И. Гельфмана. СПб.: Лань. 2004. 256 с. https://e.lanbook.com/book/4031#book_name
2. Физическая химия: учебное пособие. / Н.М. Селиванова, Л.А. Павличенко, Г.В. Булидорова, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинова. Казань : КНИТУ. 2016. 188 с. https://e.lanbook.com/book/102111#book_name
3. Буданов В.В. Ключевые вопросы курса физической химии: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. 2007. 48 с. <https://e.lanbook.com/book/4493>
4. Свиридов А.В., Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань. 2016. 600 с. <https://e.lanbook.com/book/87726>
5. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика: учебное пособие. М.: Физматлит. 2004. 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

5.2. Дополнительная литература

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html
2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrohimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html
4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>
5. Atkins P., Paula J. Physical Chemistry. Text book. Eighth edition. New York. W.H. Freeman and Company. 2006. 1085 p. [http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsnh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry\(8th%20ed\)\[英语\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsnh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[英语]Atkins.pdf)
6. Mortimer R.G. Physical Chemistry. Text book. Third edition. Elsevier. Academic Press. 2008. 1405 p. http://ebook3000.samaragbi.ru/Physical-Chemistry--Third-Edition_97769.html
7. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and Applications. Second edition. New York. John Wiley & Sons. 519 p. http://hky.njnu.edu.cn/jpkc/wzattach/211908_933929.pdf

8. Cooksy A. Physical chemistry. Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics. Text book. Pearson Education. 2014. 567 p. https://astro.ins.urfu.ru/sites/default/files/upload_files/temp/1/termstat.pdf
9. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams. Centre de Recherche en Calcul Thermodynamique (CRCT). École Polytechnique de Montréal. 2011. 170 p. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42-Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf>
10. Malijevsk'y A. Physical chemistry in brief. Prague. Institute of Chemical Technology. 2005. 466 p. <http://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>

5.3. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы

Методические рекомендации для самостоятельной работы по учебной дисциплине «Физико-химические основы современных промышленных технологий». http://ior.spmi.ru/system/files/srs/srs_1541575280.pdf

5.4. Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/
3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
4. Электронно-библиотечная система «Znanium.com»; <http://znanium.com>
5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

6. Материально-техническое обеспечение

Специализированные аудитории, используемые при проведении занятий лекционного типа оснащены мультимедийными проекторами и комплектом аппаратуры, позволяющей демонстрировать текстовые и графические материалы.

Рабочая программа дисциплины (модуля)

«Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта»

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области аналитического контроля веществ, сырья и готового продукта.

Основные задачи:

Приобретение теоретических знаний и практических навыков для развития способности

- способность организовать контроль образцов сырья, материалов, полуфабрикатов и готовой продукции на производстве;
- способность разработать и обеспечить оптимальный аналитический контроль технологического процесса химическо-металлургических производств.

2. Планируемые результаты обучения

Формируемые профессиональные компетенции	Основные показатели освоения модуля
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	<p>Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия</p> <p>Уметь понимать и толерантно воспринимать межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия</p> <p>Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия</p>
Способность организовать контроль образцов сырья, материалов, полуфабрикатов и готовой продукции на производстве	<p>Знать методики контроля технологических свойств материалов. Методы анализа и контроля качества продукции металлургического производства</p> <p>Управление качеством продукции металлургического производства</p> <p>Уметь применять статистические методы контроля</p> <p>Владеть анализом влияния качества сырья и работоспособности оборудования на технологию производственного процесса и качество продукции</p>

3. Структура и содержание модуля

3.1. Структура модуля

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма контроля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
1	Современные аппаратные методы контроля вещественного состава сырья и продукции. Основные принципы выбора метода аналитического контроля.	2	2	-	-	-	текущий
2	Выбор метода анализа состава вещества	5	-	-	4	1	-
ИТОГО		7	2	-	4	1	-

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта	Современные аппаратные методы контроля вещественного состава сырья и продукции. Основные принципы выбора метода аналитического контроля.	2

3.3. Практические занятия (семинары)

Не предусмотрены

3.4. Лабораторные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика лабораторных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта	Выбор метода анализа состава вещества	4

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта	Выбор метода и методики аналитического контроля: входной контроль сырья, текущий контроль продукции и технологических режимов применительно к действующим крупномасштабным производствам

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта» текущий контроль включает сдачу отчёта по лабораторной работе

5. Учебно-методическое и информационное обеспечение

5.1. Основная литература

1. Практикум по физической химии: учебное пособие. / Под редакцией М.И. Гельфмана. СПб.: Лань. 2004. 256 с. https://e.lanbook.com/book/4031#book_name

2. Физическая химия: учебное пособие. / Н.М. Селиванова, Л.А. Павличенко, Г.В. Булидорова, В.Е. Проскурина, Ю.Г. Галяметдинова. Казань : КНИТУ. 2016. 188 с. https://e.lanbook.com/book/102111#book_name

3. Буданов В.В. Ключевые вопросы курса физической химии: учебное пособие. Иваново: ИГХТУ. 2007. 48 с. <https://e.lanbook.com/book/4493>

4. Свиридов А.В., Свиридов В.В. Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань. 2016. 600 с. <https://e.lanbook.com/book/87726>

5. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика: учебное пособие. М.: Физматлит. 2004. 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

5.2. Дополнительная литература

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html

2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrohimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html

3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html

4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>

5. Atkins P., Paula J. Physical Chemistry. Text book. Eighth edition. New York. W.H. Freeman and Company. 2006. 1085 p. [http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsnh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry\(8th%20ed\)\[英语\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsnh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[英语]Atkins.pdf)

6. Mortimer R.G. Physical Chemistry. Text book. Third edition. Elsevier. Academic Press. 2008. 1405 p. http://ebook3000.samaragbi.ru/Physical-Chemistry--Third-Edition_97769.html
7. Myers D. Surfaces, interfaces, and colloids. Principles and Applications. Second edition. New York. John Wiley & Sons. 519 p. http://hky.njnu.edu.cn/jpkc/wzattach/211908_933929.pdf
8. Cooksy A. Physical chemistry. Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics. Text book. Pearson Education. 2014. 567 p. http://astro.ins.urfu.ru/sites/default/files/upload_files/temp/1/termstat.pdf
9. Pelton A.D. Thermodynamics and Phase Diagrams. Centre de Recherche en Calcul-Thermodynamique (CRCT). École Polytechnique de Montréal. 2011. 170 p. <http://www.crct.polymtl.ca/courses/42-Physical%20Metallurgy%20chapter.pdf>
10. Malijevsk' y A. Physical chemistry in brief. Prague. Institute of Chemical Technology. 2005. 466 p. <http://old.vscht.cz/fch/en/tools/breviary-online.pdf>

5.3. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы

Методические рекомендации для самостоятельной работы по учебной дисциплине «Физико-химические основы современных промышленных технологий». http://ior.spmi.ru/system/files/srs/srs_1541575280.pdf

5.4. Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система Консультант Плюс; www.consultant.ru/
3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
4. Электронно-библиотечная система «Znanium.com»; <http://znanium.com>
5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

6. Материально-техническое обеспечение

Специализированные аудитории, используемые при проведении занятий лекционного типа оснащены мультимедийными проекторами и комплектом аппаратуры, позволяющей демонстрировать текстовые и графические материалы.

Приложение 2
к образовательной программе –
«Международная специальная краткосрочная
Программа под эгидой Международного центра ЮНЕСКО
«Химический инжиниринг в металлургии и химической технологии»

Учебно-методические материалы

- 1) Методические указания для обучающихся по освоению программы
- 2) Тексты лекций
- 3) Методические указания к практическим занятиям
- 4) Методические указания к лабораторным работам
- 5) Методические указания к самостоятельной работе

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

Международная специальная краткосрочная программа
под эгидой Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании ЮНЕСКО

в рамках содействия экспорта образовательных услуг

**«Химический инжиниринг
в металлургии и химической технологии»**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ПРОГРАММЫ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

Руководитель программы: _____ д.т.н., Черемисина О.В.

Составитель: _____ д.т.н., Литвинова Т.Е.

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Введение

Процесс изучения материала программы предусматривает активное использование современных инновационных образовательных технологий. Формы обучения: индивидуальные и групповые. Методы обучения:

- работа с преподавателем, - работа в коллективе обучающихся,
- самостоятельная работа.

При освоении дисциплины используются следующие виды активной и интерактивной форм обучения для достижения запланированных результатов обучения и формирования компетенций:

- совместное погружение в проблемное поле;
- обсуждение сложных вопросов и проблем;
- работа в малых группах; - разборы конкретных ситуаций и т.д. Процесс освоения дисциплины предусматривает следующие работы:

1. Контактная работа (аудиторная работа: лекционные, практические и лабораторные занятия, мастер-классы, консультации);

2. Самостоятельная работа;

3. Контрольные мероприятия (промежуточные и итоговые аттестации).

Методические указания для обучающихся по лекционным занятиям по модулю

Лекция является наиболее экономичным способом передачи учебной информации, т.к. при этом обширный материал излагается концентрировано, в логически выдержанной форме, с учетом характера профессиональной деятельности обучаемых. Лекция закладывает основы научных знаний в обобщенной форме. На лекционных занятиях преподаватель:

- знакомит обучающихся с общей методикой работы над курсом;
- дает характеристику учебников и учебных пособий, знакомит слушателей с обязательным списком литературы;
- рассказывает о требованиях к промежуточной аттестации;
- рассматривает основные теоретические положения курса;
- разъясняет вопросы, которые возникли у обучающихся в процессе изучения курса. Лекционное занятие преследует 5 основных дидактических целей:

- информационную (сообщение новых знаний);
- развивающую (систематизация и обобщение накопленных знаний);
- воспитывающую (формирование взглядов, убеждений, мировоззрения);
- стимулирующую (развитие познавательных и профессиональных интересов);
- координирующую с другими видами занятий.

В процессе прослушивания лекций очень важно умение обучающихся конспектировать наиболее значимые моменты теоретического материала. Конспект помогает внимательнее слушать, лучше запоминать в процессе записи, обеспечивает наличие опорных материалов при подготовке к лабораторным занятиям и промежуточной аттестации. В этой же тетради следует записывать неясные вопросы, требующие уточнения на занятии. Рекомендуется в тетради отвести место для словаря, куда в алфавитном порядке вписываются специальные термины и пояснения к ним.

Методические указания для обучающихся по практическим занятиям по модулю

Практическое занятие – форма систематических учебных занятий, с помощью которых обучающиеся изучают тот или иной раздел определенной научной дисциплины, входящей в состав учебного плана.

Для того чтобы практические занятия приносили максимальную пользу, необходимо помнить, что упражнение и решение заданий проводятся по вычитанному на лекциях материалу и связаны, как правило, с детальным разбором отдельных вопросов лекционного курса. Следует подчеркнуть, что только после усвоения лекционного материала с определенной точки зрения (а именно с той, с которой он излагается на лекциях) он будет закрепляться на практических занятиях как в результате обсуждения и анализа лекционного материала, так и с помощью решения проблемных ситуаций, задач. При этих условиях обучающийся не только хорошо усвоит материал, но и научится применять его на практике, а также получит дополнительный стимул (и это очень важно) для активной проработки лекции.

При самостоятельном решении заданий нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса. Если обучающийся видит несколько путей решения проблемы, то нужно сравнить их и выбрать самый рациональный. Полезно до начала вычислений составить краткий план решения проблемы. Решение проблемных заданий или примеров следует излагать подробно, вычисления располагать в строгом порядке, отделяя вспомогательные вычисления от основных. Решения при необходимости нужно сопровождать комментариями, схемами, чертежами и рисунками.

Следует помнить, что решение каждого учебного задания должно доводиться до окончательного логического ответа, которого требует условие, и по возможности свыводом. Полученный ответ следует проверить способами, вытекающими из существа данного задания. Полезно также (если возможно) решать несколькими способами и сравнить полученные результаты. Решение заданий данного типа нужно продолжать до приобретения твердых навыков в их решении.

При подготовке к практическим занятиям следует использовать основную литературу из представленного списка, а также руководствоваться приведенными указаниями и рекомендациями. Для наиболее глубокого освоения дисциплины рекомендуется изучать литературу, обозначенную как «дополнительная» в представленном списке. На практических занятиях приветствуется активное участие в обсуждении конкретных ситуаций, способность на основе полученных знаний находить наиболее эффективные решения поставленных проблем, уметь находить полезный дополнительный материал по тематике занятий.

Обучающемуся рекомендуется следующая схема подготовки к занятию:

1. Проработать конспект лекций;
2. Прочитать основную и дополнительную литературу, рекомендованную по изучаемому разделу;
3. Ответить на вопросы плана семинарского занятия;
4. Выполнить домашнее задание;
5. Проработать тестовые задания и задачи;
6. При затруднениях сформулировать вопросы к преподавателю.

В процессе подготовки изучают рекомендованные преподавателем источники литературы, а также самостоятельно осуществляют поиск релевантной информации.

Методические указания для обучающихся по лабораторным занятиям по дисциплине (модулю)

Лабораторные занятия имеют целью углубление и закрепление теоретических знаний, развитие навыков самостоятельного экспериментирования. В ходе лабораторного занятия обучающиеся под руководством преподавателя лично проводят натурные или имитационные эксперименты с целью проверки и подтверждения отдельных теоретических положений учебного курса, приобретают практические навыки работы с вычислительной техникой, овладевают методикой экспериментальных исследований в конкретной предметной области. Порядок проведения лабораторного занятия:

1. Вводная часть: - входной контроль подготовки обучающегося; - вводный инструктаж (знакомство обучающихся с содержанием предстоящей работы, показ способов выполнения отдельных операций, предупреждение о возможных ошибках).

2. Основная часть: - проведение обучающимся лабораторной работы; - текущий инструктаж, повторный показ или разъяснения (в случае необходимости преподавателем исполнительских действий, являющихся предметом инструктирования).

3. Заключительная часть: - оформление отчета о выполнении задания; - заключительный инструктаж (подведение итогов выполнения учебных задач, разбор допущенных ошибок и выявление их причин, сообщение результатов работы каждого обучающегося, объявление о том, что необходимо повторить к следующему занятию).

Методические указания для обучающихся по самостоятельной работе по дисциплине (модулю)

Достижение целей эффективной подготовки обучающихся и развитие профессиональных компетенций невозможно без их целеустремленной самостоятельной работы. Самостоятельная работа обучающихся является составной частью учебной работы и имеет целью закрепление и углубление полученных знаний и навыков, поиск и приобретение новых знаний, в том числе с использованием автоматизированных обучающих систем, а также выполнение учебных заданий, подготовку к предстоящим занятиям, текущему контролю и промежуточной аттестации.

Основная цель данного вида занятий состоит в обучении методам самостоятельной работы с учебным материалом, нормативноправовыми актами, научной литературой, с ситуационными задачами, развитие способности самостоятельно повышать уровень профессиональных знаний, реализуя специальные средства и методы получения нового знания, и использовать приобретенные знания и умения в практической деятельности. Состав самостоятельной работы:

1. Подготовка к лекционным и практическим занятиям:

- чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы и т.д.);
- составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста и т.д.;

- работа с конспектом;

- подготовка вопросов для самостоятельного изучения

2. Подготовка к лабораторным занятиям:

- работа со справочниками и др. литературой;

- формирование отчета о выполнении лабораторного занятия;

- подготовка мультимедиа презентации и докладов к выступлению по результатам лабораторного занятия;

3. Подготовка к промежуточной и итоговой аттестациям:

- повторение всего учебного материала модуля
- аналитическая обработка текста; периодического, продолжающегося издания или сборника как составная часть его основного текста.

Методические указания для обучающихся по промежуточной и итоговой аттестации по дисциплине (модулю)

В период подготовки к промежуточной и итоговой аттестации обучающихся вновь обращаются к пройденному учебному материалу. При этом они не только закрепляют полученные знания, но и получают новые. Подготовка обучающегося к аттестации включает в себя три этапа:

- самостоятельная работа в течение курса;
- непосредственная подготовка в дни, предшествующие промежуточной и итоговой аттестации по темам курса;
- подготовка к ответу на вопросы.

Подготовка к аттестации осуществляется на основании списка вопросов по изучаемому курсу, конспектов лекций, учебников и учебных пособий, научных статей, информации среды интернет. Литература для подготовки к промежуточной аттестации рекомендуется преподавателем. Для полноты учебной информации и ее сравнения лучше использовать не менее двух источников. Обучающийся вправе сам придерживаться любой из представленных в литературе точек зрения по спорной проблеме (в том числе отличной от преподавателя), но при условии достаточной научной аргументации.

Основным источником подготовки к промежуточной и итоговой аттестации является конспект лекций, где учебный материал дается в систематизированном виде, основные положения его детализируются, подкрепляются современными фактами и информацией, которые в силу новизны не вошли в опубликованные печатные источники. В ходе подготовки к аттестации обучающимся необходимо обращать внимание не только на уровень запоминания, но и на степень понимания излагаемых проблем. Для подготовки к аттестации преподаватель проводит консультацию по возникающим вопросам. Промежуточная аттестация проводится по вопросам, охватывающим весь пройденный материал. По окончании ответа преподаватель может задать обучающемуся дополнительные и уточняющие вопросы. Оценка качества подготовки обучающихся осуществляется в двух основных направлениях: оценка уровня освоения дисциплин и оценка уровня сформированности компетенций обучающихся. Предметом оценивания являются знания, умения и практический опыт обучающихся.

Положительно будет оцениваться стремление обучающихся изложить различные точки зрения на рассматриваемую проблему, выразить свое отношение к ней, применить теоретические знания по современным проблемам.

Методические указания для обучающихся по итоговой аттестации по дисциплине (модулю)

Зачет поводят в простой письменной форме по билетам. Структура всех билетов одинакова и содержит два теоретических вопроса и практическое задание.

При подготовке ответа на каждый вопрос следует придерживаться структуры соответствующей темы, предложенной в разделе «Содержание разделов учебной дисциплины (модуля)» Рабочей программы.

При подготовке к зачету целесообразно составить план (схему) ответа на каждый вопрос и зафиксировать его на каком-либо носителе. По отдельным этапам такого плана

полезно записать основные тезисы. Не следует стараться выучить весь материал наизусть. Важно понять материал, чему будет способствовать концентрация мыслей на ключевых определениях и понятиях.

Пример билета

1. Как запишется в общем случае уравнение закона действующих масс для процесса кальцинации?

2. Как влияют различные факторы на величину растворимости?

3. По приведенному описанию определить качественный состав пробы и составить химическую схему выделения металлов в виде гидроксидов или солей; показать пути утилизации солей щелочных металлов и/или аммония.

К пробе раствора нитратов прибавили соляную кислоту. Получили осадок белого цвета, который отфильтровали. На осадок подействовали раствором аммиака. Получили темный осадок. Воздействие на аммиачный раствор азотной кислоты ни привело к образованию осадка. К солянокислому раствору прибавили гидроксид натрия. Образовался аморфный осадок белого цвета, нерастворимый в избытке щелочи. Осадок отфильтровали, растворили в соляной кислоте, прибавили гидроксид аммония до $\text{pH} = 9$ и гидроортофосфат натрия. Образовался кристаллический осадок белого цвета. Щелочной фильтрат нейтрализовали соляной кислотой до $\text{pH} = (5,5 \pm 0,5)$ и прибавили гексанирокобальтат (III) натрия. Образовался осадок желтого цвета.

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

**Международная специальная краткосрочная программа
под эгидой Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании ЮНЕСКО**

в рамках содействия экспорта образовательных услуг

**«Химический инжиниринг
в металлургии и химической технологии»**

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

Руководитель программы: _____ д.т.н., Черемисина О.В.

Составитель: _____ д.т.н., Литвинова Т.Е.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга

Химическая инженерия возникла сама по себе в конце 1800-х годов, когда Джордж Э. Дэвис придумал термин «химическая инженерия».

Химическая инженерия - это дисциплина, влияющая на многочисленные области техники. В общих чертах, инженеры-химики разрабатывают процессы для производства, преобразования и транспортировки материалов - начиная с экспериментов в лаборатории с последующим внедрением технологии в серийное производство.

Химический инжиниринг необходим в любых отраслях промышленности, когда процессы связаны с химическим или физическим превращением вещества.

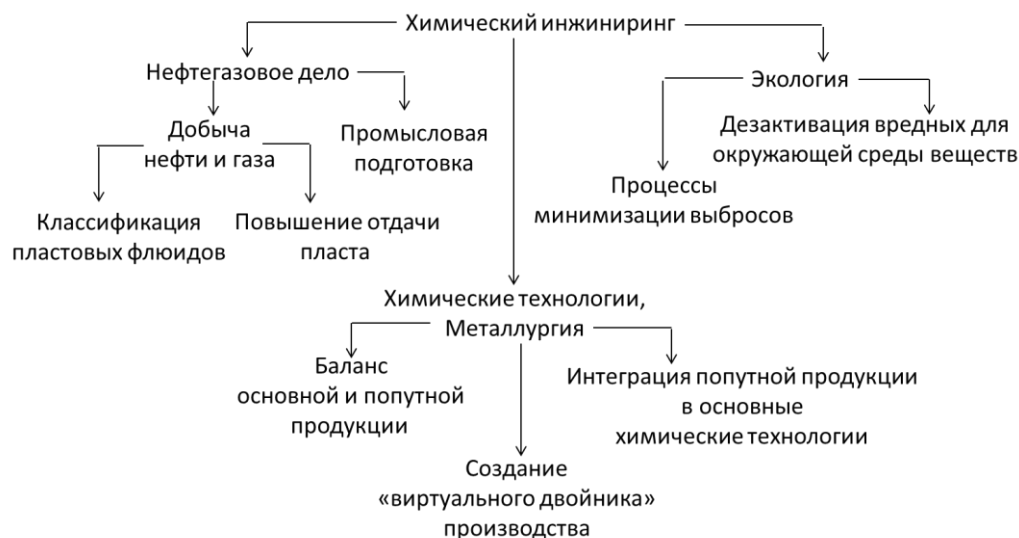


Рис. 1. Химический инжиниринг в различных отраслях промышленности

В области добычи нефти и газа: основой классификации «пластовых флюидов» и особенностей технологий добычи на основании является их химический и фазовый состав и условия существования (температура, давление);

При разработке **способов повышения отдачи пласта** химический инжиниринг является основой выбора способа (кислотного разрыва пласта, технология которого имеет сходство с процессами выщелачивания в гидрометаллургии или разработка смесей для повышения нефтеотдачи пласта, основанная на применении ПАВ – сходство с технологией разработки моющих средств).

Промысловая подготовка нефти и газа – процессы обезвоживания, обессоливания, удаление кислых газов, дегазация нефти – всё имеет аналоги в химических технологиях, связанных с переработкой нефти и газа, технологиями органических веществ.

В металлургической промышленности все процессы получения основной и побочной продукции, так или иначе, связаны с химическими превращениями веществ, особенностями и сходством химических свойств элементов и их соединений.

Проблемы в области **экологического инжиниринга**, в которых участвуют инженеры-химики, включают разработку процессов (каталитические нейтрализаторы, очистные сооружения) для минимизации выбросов или дезактивации продуктов, вредных для окружающей среды.

Основная и побочная продукция

Металлургия, как и химико-технологическое производство, является комплексной отраслью промышленного производства. Ассортимент товарной продукции очень широк и разнообразен. Основными продуктами являются металлы, сплавы, изделия из них. Ассортимент побочной продукции определяется составом сырья, глубиной и технологией его переработки.



Рис. 2. Иллюстрация к понятию основной и побочной продукции

Побочные продукты могут не относиться непосредственно к металлургии, а принадлежать скорее к объектам химической технологии как неорганического, так и органического профиля, производству строительных материалов, энергетической отрасли.

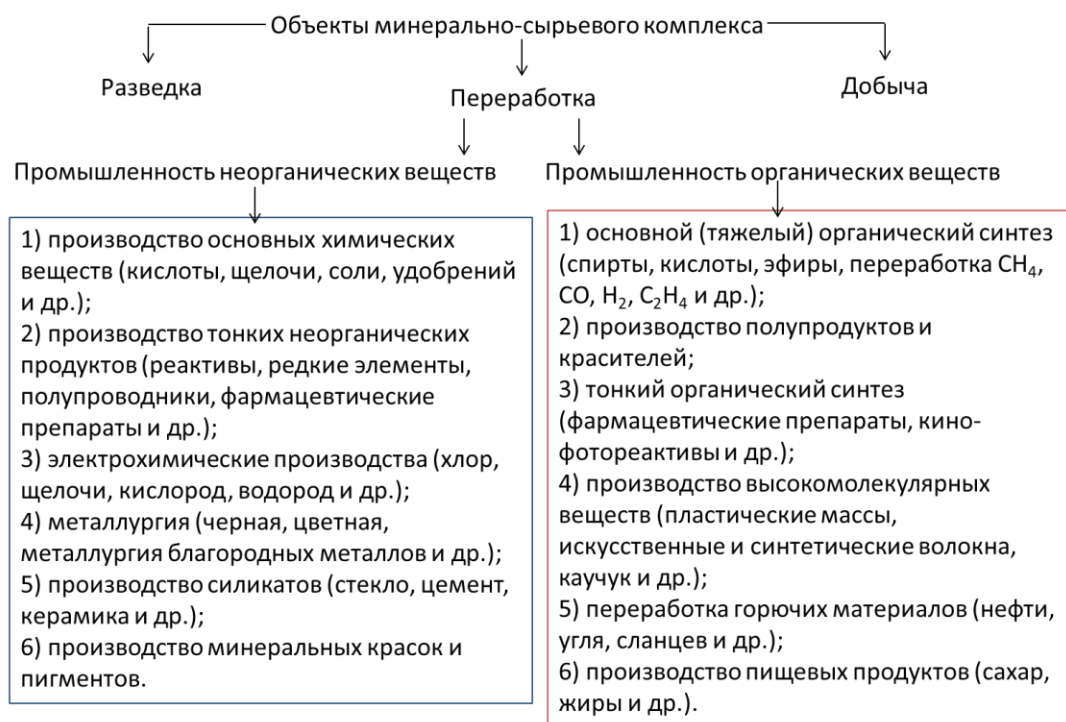


Рис. 3. «Жизненный цикл» объектов минерально-сырьевого комплекса

Получение побочной продукции использует приёмы и методы, заимствованные из технологий неорганических и органических веществ.

По большому счёту все отрасли промышленности можно свести всего к двум разновидностям химических технологий: промышленность неорганических веществ и промышленность органических веществ.

Основной задачей современной химической технологии становится не описание химических процессов и аппаратов, а установление точных данных, выраженных в математической форме, о зависимости, как отдельных стадий, так и всего процесса в целом от различных факторов, т.е. математическое описание химико-технологического процесса.

Для выполнения этих работ инженер-химик должен иметь полное и количественное понимание как технических, так и научных принципов, лежащих в основе этих технологических процессов.

Химико-технологические системы

Химико-технологическая система представляет собой совокупность аппаратов, которые:

- = связаны технологическими потоками;
- = действуют как одно целое;
- = составляют определенную последовательность технологических операций (подготовка сырья, химические превращения, очистка целевых продуктов...)

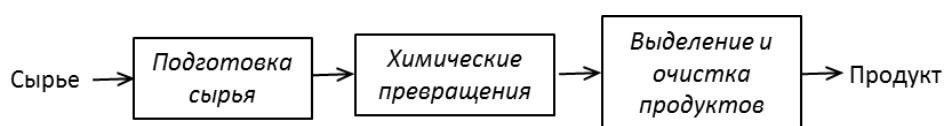


Рис. 4. «Жизненный цикл» переработки сырья.

Проектирование нового производства, модернизация и даже просто работа действующего производства основана на двух основных видах работы

- = инженерно-технологическая
 - = инженерно-конструкторская
- 1) выбор/разработка конструкции аппаратов;
 - 2) выбор конструкционных материалов;

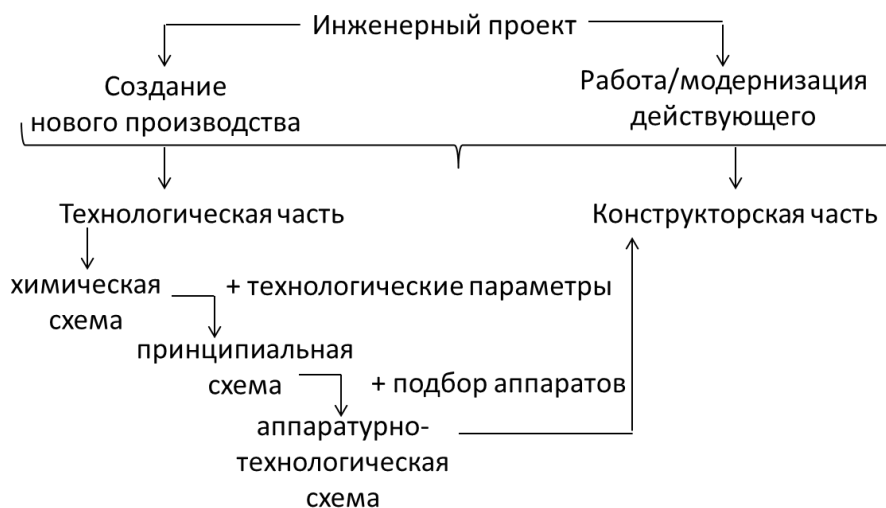


Рис. 5. Иллюстрация к понятию «Инженерный проект».

В основу химической схемы производства положены химические реакции, проводимые для того, чтобы из заданного сырья получить продукт, являющийся конечной целью производства. Химическая схема разрабатывается с учетом результатов научных исследований свойств сырья и получаемых продуктов, а также основных и побочных реакций, которые могут протекать на отдельных стадиях процесса. Окончательный выбор химической схемы должен быть сделан с учетом возможности осуществления химической реакции в промышленных условиях, аппаратного оформления процесса, подбора доста-

точно стойких материалов и т.д. Определяющим критерием в выборе химической схемы является экономичность производства.

Удачный выбор химической схемы часто является результатом научной и инженерной интуиции отдельных специалистов и относится к области изобретательства, поэтому в настоящее время еще не представляется возможным сделать какие-либо общие указания о методах выбора химической схемы процесса. В каждом отдельном случае при выборе химической схемы учитываются многие специфические особенности, которые проявляются на различных этапах разработки химико-технологического процесса.



Рис. 6. Иллюстрация к понятию «химическая схема».

Уравнения и законы физической химии являются частью математической модели технологи, служат для составления материальных и тепловых балансов, позволяют определить оптимальные условия проведения процессов. При физико-химическом описании процесс рассматривают с позиций термодинамики и с позиций кинетики.

Термодинамический подход позволяет определить насколько хорошо идет процесс, получить уравнения тепловых балансов, выполнить расчёт теоретического выхода процесса.

Кинетический подход позволяет определить скорость процесса, по кинетическим уравнениям вычисляют степень протекания процесса за определённых промежутков времени, расшифровать механизм протекания процесса.

Комбинируя оба подхода определяют оптимальные условия протекания процесса, оценивают габариты оборудования и примерное количество единиц оборудования.



Рис. 7. Иллюстрация к понятию «физико-химическое описание процесса».

Физико-химическое описание процесса состоит из нескольких уровней, начиная с описания поведения отдельных частиц и заканчивая промышленными аппаратами. Математический аппарат физической химии применим на любом из уровней. Классическим вариантом является уровень лабораторных и опытно-промышленных исследований. При моделировании и изучении процессов на атомно-молекулярном уровне к основным уравнениям физической химии добавляют математический аппарат квантовой химии; для описания процессов в промышленном или опытно-промышленном масштабе комбинируют математический аппарат физической химии с уравнениями гидро-газодинамики, тепло-массопереноса и др.

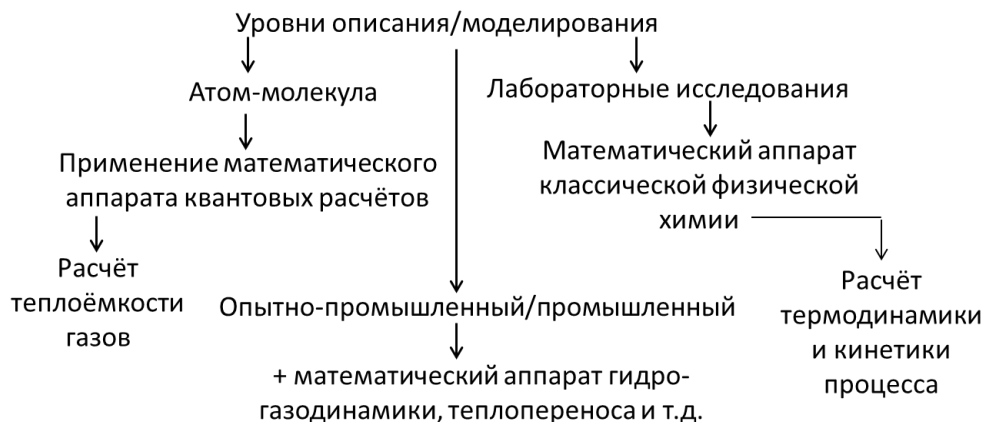


Рис. 8. Уровни описания/изучения процессов и веществ

Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем химико-металлургического производства

Моделирование химико-металлургических систем с применением законов и уравнений физической химии

Классификация металлургических процессов

Основанием классификации металлургических процессов является температура процесса, тип реакций – гомогенные или гетерогенные, характер поверхности раздела фаз и т.д. «Металлургическая классификация» все используемые в металлургии процессы делит на две большие группы: пирометаллургические (высокотемпературные) и гидрометаллургические (низкотемпературные).

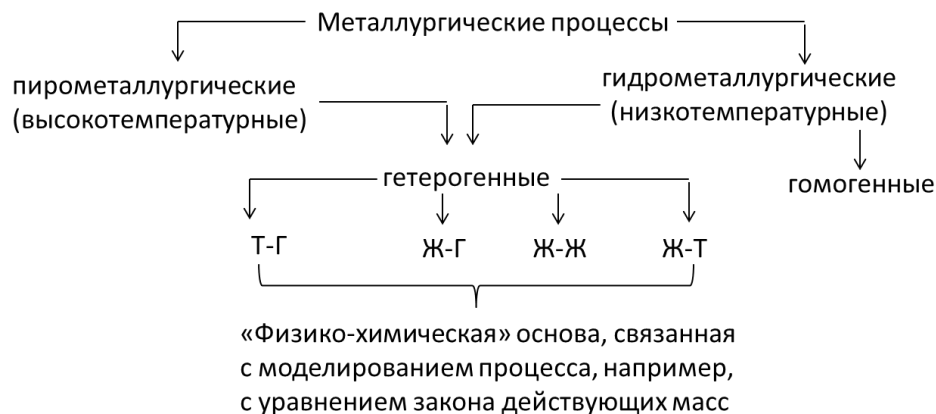


Рис. 9. Классификация металлургических процессов.

Пирометаллургические процессы сопровождаются полным или частичным расплавлением материалов. Гидрометаллургические процессы протекают в водных растворах при температурах, не превышающих 300 °С. По термобарическим условиям процессы гидрометаллургии сходны с процессами основных химических технологий. В отдельную группу выделяют электрометаллургические процессы, которые могут быть как гидрометаллургическими, так и пирометаллургическими. Отличительной особенностью этой группы процессов является использование электрической энергии. Следует отметить, что в химических технологиях электрохимические процессы также выделяют в отдельную группу.

Описание пирометаллургических процессов

Пиро-процессы по характеру поведения веществ и фазовому составу исходных веществ и продуктов реакции принято делить на три группы: обжиг, плавка, дистилляция.



Рис. 10. Классификация пирометаллургических процессов.

Описание процессов обжига на границе Т-Г

Обжиг – металлургический процесс, проводимый при температуре от 500 до 1200 °С с целью изменения химического состава перерабатываемого сырья. Большинство процессов обжига протекают на границе раздела Т-Г, за исключением некоторых вариантов спекания, которое протекает на границе раздела двух и более твёрдых фаз. При повышении температуры твердые фазы претерпевают нежелательные структурные изменения, такие как сплавление, спекание и чрезмерное уменьшение внутренней пористости и площади поверхности.

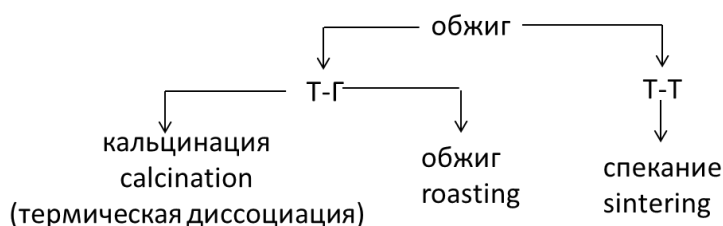


Рис. 11. Классификация процессов обжига.

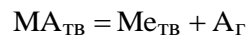
В силу того, что обжиг проводят при высоких, более 400 °С, температурах, скорость таких реакций достаточно высока и выход продукта практически полностью определяется величиной константы равновесия. Уравнение константы равновесия формируется согласно типу обжига.

Кальцинирующий обжиг / calcination (кальцинация, прокалка, термическая диссоциация) – процесс нагревания веществ до температуры ниже точки плавления, как правило, в отсутствие воздуха с целью удаления летучих соединений.



Рис. 12. Иллюстрация к понятию «Кальцинация».

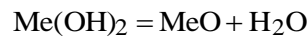
Кальцинирующий обжиг в общем случае описывает схема



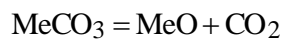
Константа равновесия кальцинации равна парциальному давлению (фугитивности) образующегося газа:

$$K = P_A$$

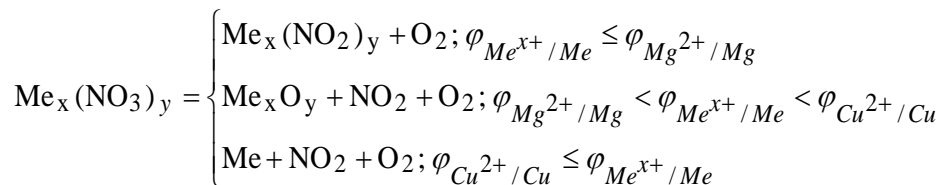
Кальцинирующий обжиг применяют для разложения гидроксидов:



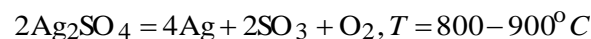
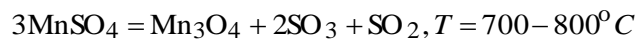
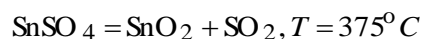
карбонатов:



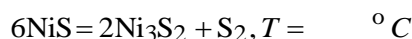
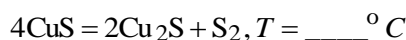
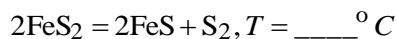
нитратов:



сульфатов:

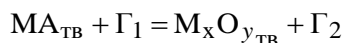


сульфидов:



Практическое задание: вычислить температуру начала реакции диссоциации сульфидов железа (пирит), меди (II), никеля.

Обжиг (roasting) – процесс нагревания вещества до температуры ниже точки плавления в присутствии воздуха и газа-окислителя (кислород, галогены) или восстановителя (окись углерода, водород). Обжиг в общем случае описывает схема



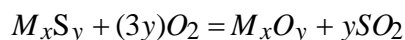
Константа равновесия обжига равна соотношению парциальных давлений газов:

$$K = \frac{P_{\Gamma_k}}{P_{\Gamma_i}}$$

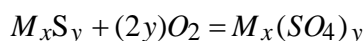


Рис. 13. Иллюстрация к процессу обжига

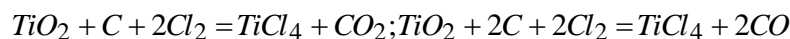
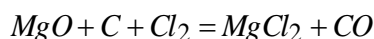
Окислительный обжиг, который применяют для подготовительной обработки сульфидных руд и концентратов. В результате окислительного обжига (окислитель – кислород) получают оксид металла и оксид серы



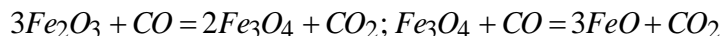
Сульфатизирующий обжиг – разновидность окислительного обжига, в результате которого сульфид металла превращается в сульфат



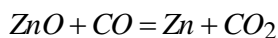
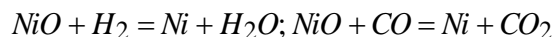
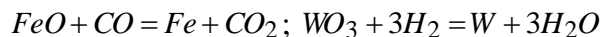
Хлорирующий и фторирующий обжиг проводят с целью перевода оксидов или сульфидов (или иных соединений, например, ниобатов) в водорастворимые или летучие галогениды:



Восстановительный обжиг проводят в присутствии восстановителя (окись углерода) для восстановления высших оксидов металлов до а) оксидов с более низкой степенью окисления



или б) до металла



Диаграммы Эллингема

Для описания пирометаллургических процессов и используют т.н. диаграммы Эллингема, которые представляют собой зависимость изменения энергии Гиббса от температуры.

Расчет зависимости энергии Гиббса от температуры проводят, используя справочные данные и известные методы расчета величины энергии Гиббса при заданной температуре, например, по методу Темкина-Шварцмана

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}),$$

где M_0, M_1, M_2 – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры,

или с применением уравнений Кирхгофа для расчета теплового эффекта и энтропии реакции при заданной температуре:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT;$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT;$$

$$\Delta_r C_P = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2} + \Delta_r cT^2;$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0,$$

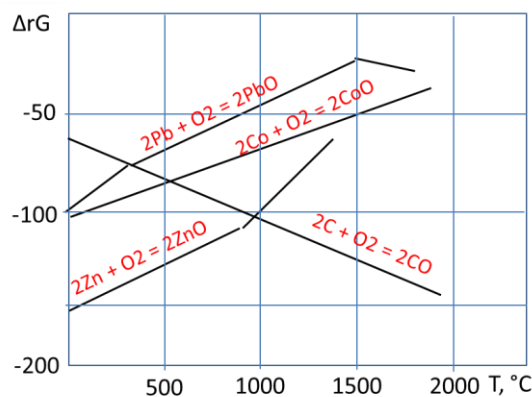


Рис. 14. Пример диаграммы Эллингема.

При выбранном значении температуры может быть оценена устойчивость образующегося оксида металла: чем меньше энергия Гиббса, тем больше устойчивость оксида. Увеличение ΔG с ростом температуры свидетельствует о снижении стабильности оксида.

Аппроксимация зависимости на 0 К позволяет оценить величину $\Delta_r H$ при абсолютном нуле.

Изменения энтальпии и энтропии постоянны, если нет фазового превращения для металлической или оксидной фазы. Наличие фазового перехода металла или оксида соответственно изменяет наклон линии.

Линия для образования СО имеет отрицательный наклон, указывающий на увеличение энтропии из-за увеличения количества газообразных веществ.

Поскольку пересечение линий образования СО и образования оксида металла дает оценку температуры восстановления оксида металла угарным газом.

Описание процессов плавки (Ж-Т, Ж-Г, Ж-Ж)

Плавка – процесс, проводимый при температурах, обеспечивающих полное расплавление перерабатываемого материала. Назначение плавки – выделить целевой продукт (восстановительная плавка) или его сконцентрировать (плавка на штейн).



Рис. 15. Классификация методов плавки по фазовому равновесию.

Обработка металлов в расплавленном состоянии, например, рафинирование и легирование включает взаимодействия между расплавом и газовой фазой, двумя жидкими фазами различного химического состава (шлак-штейн, шлак-чугун), расплавом и твердой фазой (расплав-углерод, расплав - кристаллы и т.п.). Взаимодействия протекают при максимально высоких температурах. Для описания равновесий при плавке используют диаграммы состояния, отображающие различные типы равновесий. Помимо информации, полученной из диаграмм состояния, совершенно необходимыми для формирования технического решения являются данные о плотности веществ, и взаимной смачиваемости (!).

Равновесие жидкость-твердое

Очистка чернового свинца от меди основана на диаграмме состояния медь-свинец.

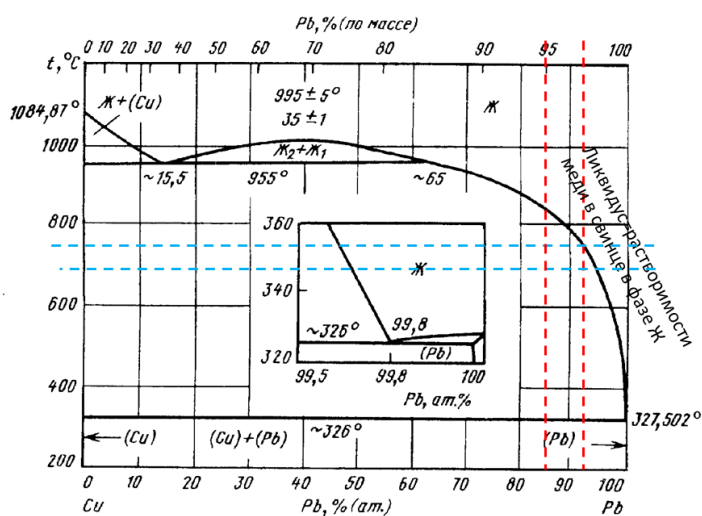


Рис. 16. Диаграмма состояния медь-свинец.

Первая стадия обезмеживания основано на снижении растворимости меди в свинце в жидкой фазе (см. л. Ликвидуса) от $4,5 \pm 0,5$ % при температуре 750 °С до сотых долей процента при температуре около 330 °С. При охлаждении расплава медь кристаллизуется.

Металлическая медь имеет плотность меньшую, чем расплав, и всплывает на поверхность, откуда её собирают. При этом получают механические потери свинца из-за эффекта смачивания расплавом кристаллов меди. Медные «шликеры» перерабатывают опять плавкой (выплавляют свинец).

Равновесие жидкость-газ

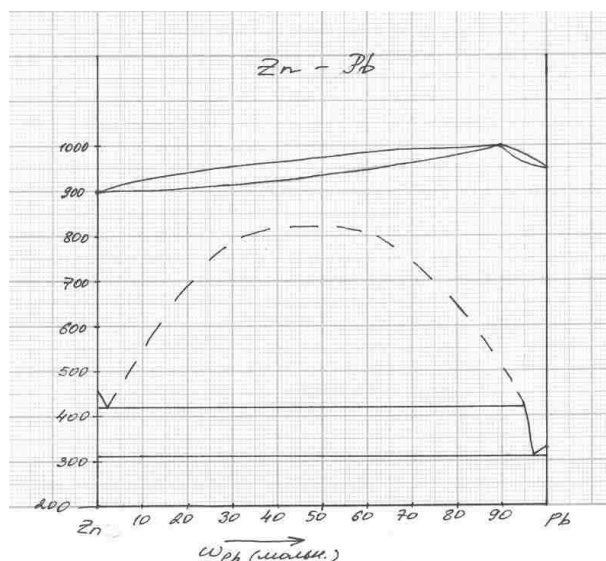


Рис. 17. Диаграмма состояния цинк-свинец.

Удаление цинка из свинца основано на различной летучести паров цинка и свинца: при 600 °С давление паров цинка в 1000 раз выше.

Равновесие жидкость-газ: растворимость газов в жидкой фазе

При растворении газов наблюдается равновесие:

$$A_{p-p} = A_g$$

Для идеального раствора константа равновесия этого процесса запишется следующим образом:

$$K = \frac{p_A}{a_A} \Rightarrow p_A = K \cdot a_A = K \cdot \gamma_A \cdot x_A$$

где K называют константой Генри, а само уравнение законом Генри: «в предельно разбавленных растворах при постоянной температуре растворимость газов пропорциональна их парциальному давлению над раствором». Этот закон применим для растворов газов в жидкости.

В случае двухатомных газов, растворяющихся в металлах в малых количествах в атомарной форме, количество растворенного газа пропорционально корню квадратному из парциального давления двухатомного газа (закон Сивертса или Зиверта, Sieverts'law). Например, растворимость азота в жидком железе может быть представлена как

$$x_{N_2} = k \cdot \sqrt{p_{N_2}} .$$

Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий

Организация производства попутной продукции. Вовлечение в производство вторичных и техногенных ресурсов

Главной задачей является сохранение нашей планеты, предотвращение загрязнения и необратимых изменений природной экосистемы, образования огромного количества отходов производства и потребления. Также все знают, в особенности это активно обсуждается последние 20 лет в РФ.

Государственная стратегия устойчивого развития России провозглашает в экологической сфере сохранение и восстановление естественных экосистем, стабилизацию и улучшение качества окружающей среды, организацию переработки и утилизации жидких и твердых отходов.



Рис. 18. Иллюстрация к необходимости переработки промышленных отходов.

Следует принимать во внимание и тот факт, что отходы производства ложатся мертвым грузом на себестоимость продукции предприятий и зачастую становятся своеобразным «тормозом» для увеличения производительности производств. Вовлечение в производственный цикл отвалов и побочной продукции действующих предприятий должно являться основным принципом рационального использования природных ресурсов.

При этом решается комплекс важнейших задач: более полное использование сырьевых ресурсов, создание производств новых продуктов, улучшение экологической обстановки.

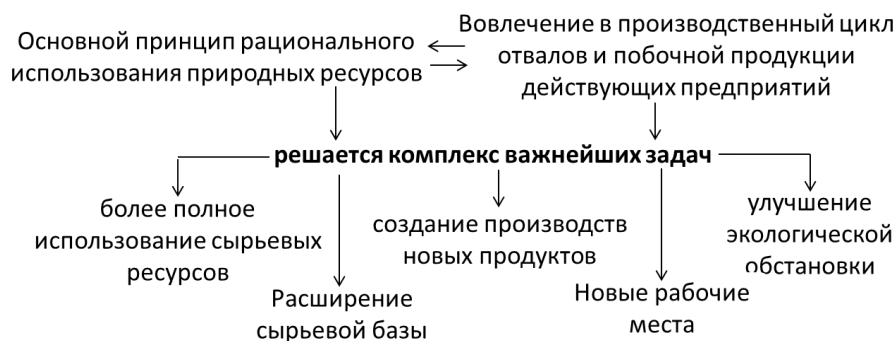


Рис. 19. Иллюстрация к необходимости переработки промышленных отходов.

Известно, что сырьевая база для многих отраслей химической промышленности истощается и все актуальнее становится вопрос вовлечения в производство как сырья с низким содержанием полезных компонентов, так и отходов производств. В пользу разработки техногенных месторождений можно привести и ряд экономических причин: месторождения доступны, так как расположены в районах с развитой инфраструктурой, не требуют предварительной подготовки (дробления, измельчения), позволяют получать достаточно широкий набор требуемых полезных продуктов. Переработка хвостов и отвалов в химической промышленности становится во всем мире первостепенной задачей, поскольку их скопления достигли определенных критических величин.

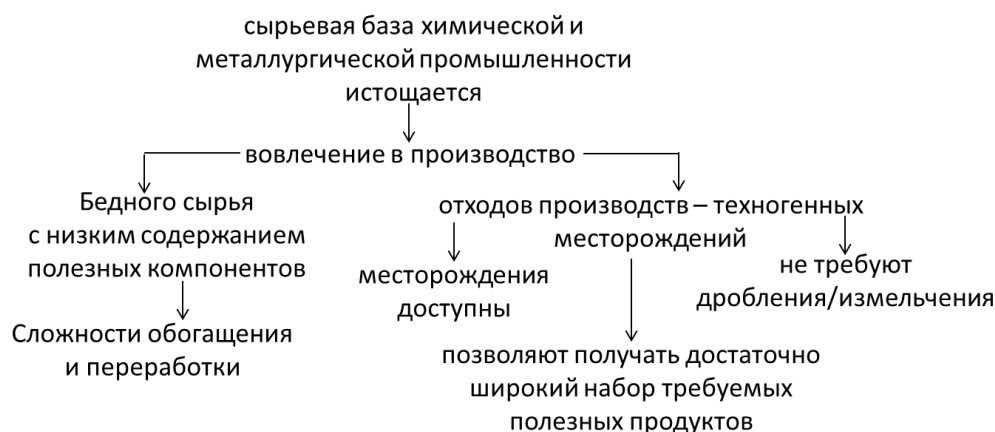


Рис. 20. Иллюстрация к изменению сырьевой базы.

Чтобы решить большую часть этих проблем разработаны директивы о комплексном предотвращении и ограничении загрязнений, которые применили рамочную концепцию наилучших доступных технологий (НДТ), в частности, к комплексному ограничению загрязнения сред-воздуха, воды и почвы. В добывающих и перерабатывающих отраслях промышленности введены системы сертификации и стандартизации в области экологического менеджмента (ISO) (в сфере контроля и предотвращения загрязнений). Затем, чтобы получить экологическое разрешение на производственную деятельность было необходимо, чтобы технология соответствовала НДТ.

Наилучшие доступные технологии

Наилучшая доступная технология (НДТ) — «технология производства продукции (товаров), выполнения работ, оказания услуг, определяемая на основе современных достижений науки и техники и наилучшего сочетания критериев достижения целей охраны окружающей среды при условии наличия технической возможности её применения».

Наилучшие доступные технологии (наилучшая существующая технология) призваны стать элементом более качественного и экономически обоснованного контроля и предотвращения негативного воздействия на окружающую среду с учётом особенностей конкретной отрасли промышленности. Основными целями являются обеспечение комплексного предотвращения и контроля загрязнения на основе разработки и выдачи индивидуальных комплексных разрешений промышленным предприятиям, а также регулирование воздействий на всю окружающую среду в целом и обеспечение высокого уровня её охраны и защиты. Системой критериев для оценки воздействия на окружающую среду и получения выдаваемого в соответствии с требованиями Директивы комплексного разрешения в различных отраслях экономики являются НДТ.

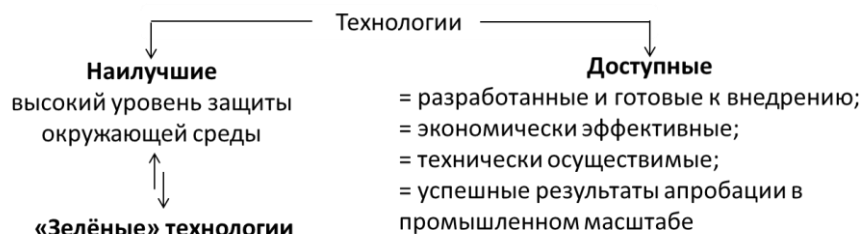


Рис. 21. Иллюстрация к понятию «Наилучшие доступные технологии».

Справочники НДТ по различным отраслям промышленности разрабатываются передовыми специалистами и исследователями в соответствующих компетенциях. Справочники представлены в свободном доступе и ежегодно обновляются. Соблюдение принципов НДТ в дальнейшем будут основными критериями для получения экологического разрешения, соответственно будет необходимым условием внедрение этих технологий.



Рис. 22. Иллюстрация к понятию «Зелёные технологии».

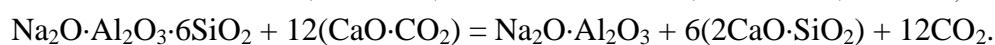
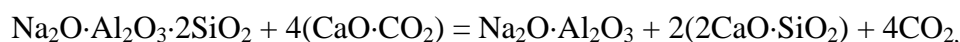
При этом во многих справочниках еще не рассматривается маркетинг и экономика технологий, что необходимо учитывать при разработке технических решений. Соответственно НДТ не является последней инстанцией, необходимо опираться на принципы НДТ, при этом находить оптимальное решение на основании технико-экономической оценке и маркетинговых исследованиях рынка.

Чтобы разработать оптимальное решение необходим комплексный подход:

- рассмотрение нескольких вариантов НДТ, изучение международных практик,
- оценка географических, политических и экономических рисков,
- оценка спроса и потребления, возможности сбыта дополнительной продукции,
- близость объектов природного и культурного назначения, социальный статус, рабочие места для населения,
- текущие проблемы предприятия лояльность к инновациям руководства предприятия, система управления и менеджмента и т.д.

Примеры решения задачи комплексной переработки исходного сырья в соответствии с принципами НДТ

I. Классическим примером организации малоотходного производства является получение глинозёма из нефелинового сырья методом спекания. При спекании образуется алюминат натрия и нефелиновый шлам (силикат кальция):



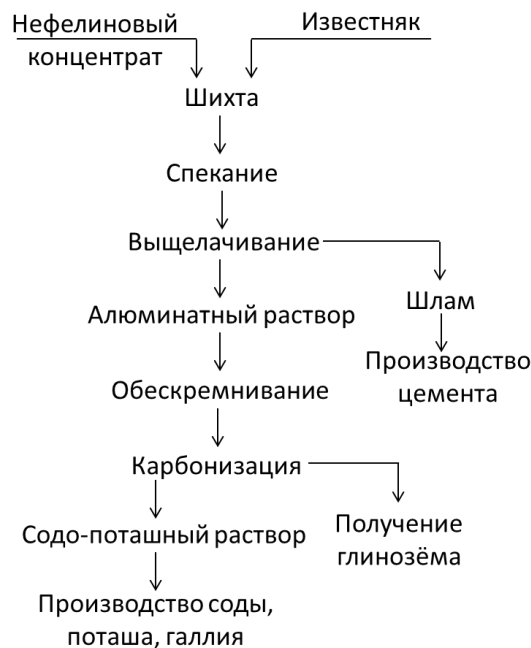
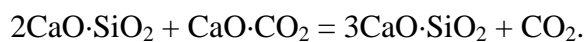
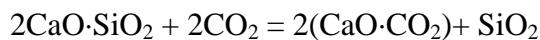


Рис. 23. Принципиальная схема переработки нефелинового концентрата.

При существующей безотходной технологии комплексной переработки нефелинов номенклатура и соотношение выпускаемой продукции не являются оптимальными. Возникает довольно сложная ситуация в связи с диспропорцией между выпуском глинозема и портландцемента.

Количество нефелинового шлама можно понизить в процессе **содово-углекислотной конверсии**:



за счёт выделения SiO_2 в индивидуальный продукт:

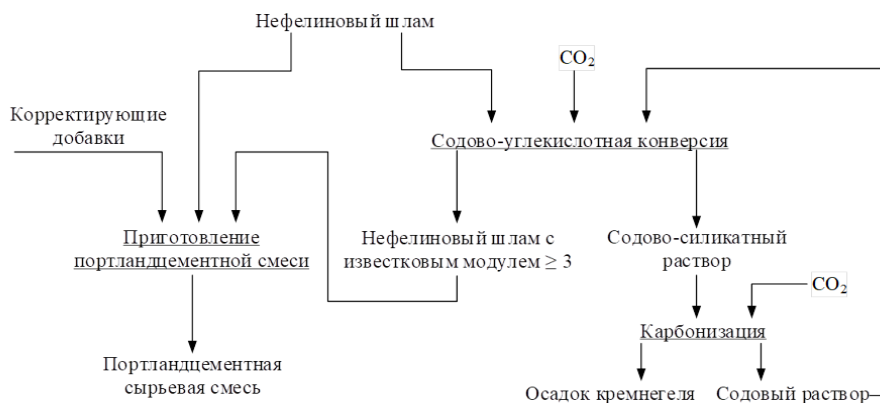
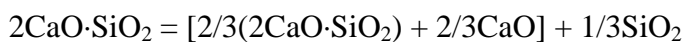
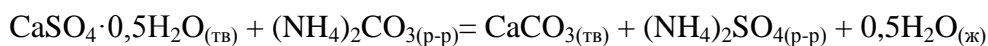
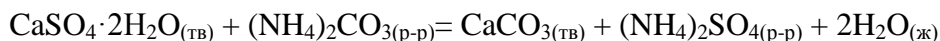
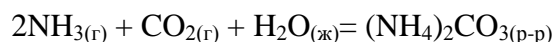


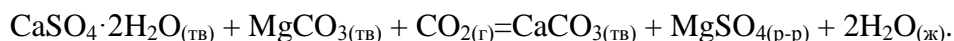
Рис. 24. Принципиальная схема переработки нефелинового концентрата.

II. Современная химико-металлургическая промышленность является крупнейшим потребителем природных известковых материалов. Количество месторождений, имеющих в своем составе известняк металлургического качества, невелико. С другой стороны, крупнотоннажным отходом переработки фосфатного сырья и работы ТЭЦ является гипс и/или фосфогипс.

Низкотемпературная конверсия гипса позволяет перевести углекислый газ в составе производственных отходов в связанное состояние с получением химически осадённого карбоната кальция и минеральных удобрений:



Конверсия гипсовых отходов с получением сульфата магния при использовании в качестве источника магния полубожжённого доломита:



Модуль 3. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды

Физико-химические основы разработки процессов газо-водо-очистки

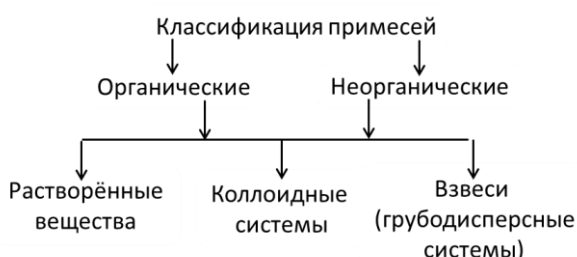


Рис. 25. Классификация примесей.

Методы очистки сточных вод делятся на два типа: регенеративные и деструктивные. Деструктивные методы применяют в том случае, если невозможно или экономически нецелесообразно использовать регенеративные

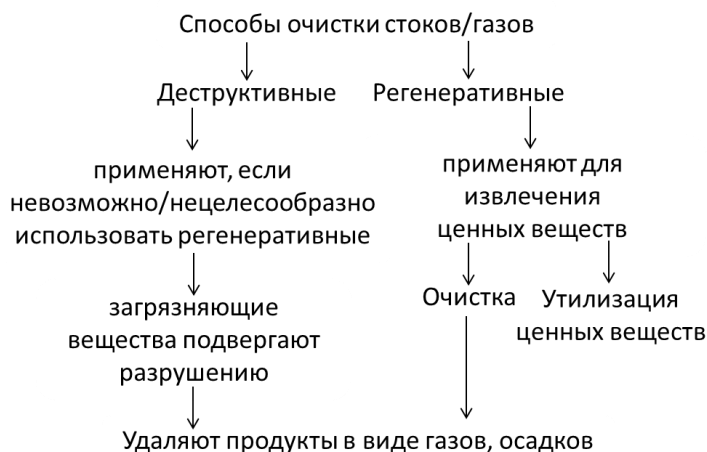


Рис. 26. Общая классификация методов очистки.

Практически все способы, применяемые для очистки стоков или газовых выбросов можно рассматривать как концентрирование и разделение.

Под разделением подразумевается любой процесс или операция, в результате которых из исходной смеси веществ получается несколько фракций ее компонентов, присутствующих или в индивидуальном виде, или в виде смесей с новым количественным или качественным составом.

Концентрирование – это процесс или операция повышения содержания вещества или группы веществ по отношению к исходной смеси. Концентрирование можно назвать частным случаем разделения.

К количественным характеристикам концентрирования и разделения относят степень выделения (коэффициент распределения)

$$D_i = \frac{q_i^k}{q_i^i}$$

где q_i^k и q_i^i – количество компонента в конечном продукте и исходном веществе и коэффициент (фактор) разделения

$$K = \frac{D_i}{D_j}$$

Для случая концентрирования индекс j будет относиться к матрице или макрокомпоненту.

С точки зрения процессов, лежащих в основе концентрирования и разделения можно выделить большую группу методов, основанных на различии в физических свойствах разделяемых веществ и большую группу методов, основанных на различии в химических свойствах.

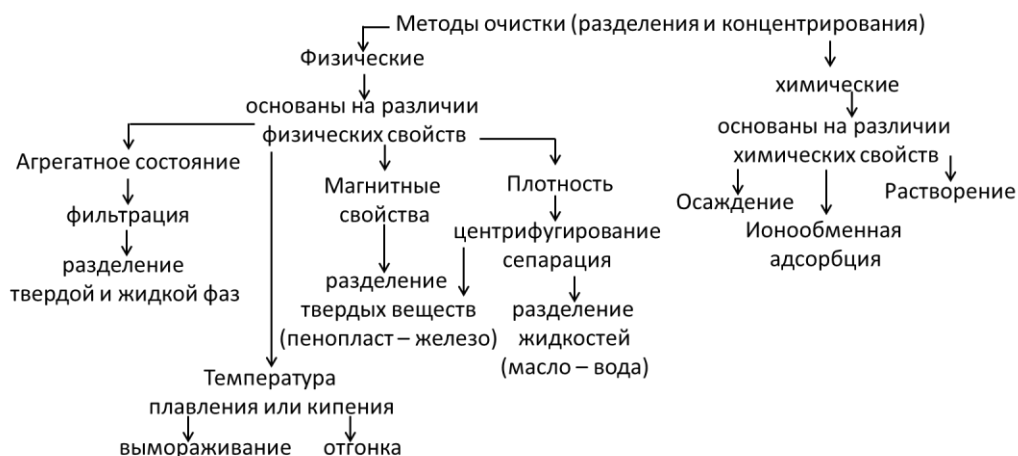


Рис. 27. Классификация методов очистки по типу протекающих процессов.

Физические методы основаны на различии в физических свойствах: плотность, размер частиц, магнитные свойства. Здесь можно назвать фильтрацию, разделение в тяжелых жидкостях, основанное на различной плотности веществ, центрифугирование, магнитную сепарацию. Химические методы можно классифицировать по типу химических процессов, лежащих в основе: осаждения, ионного обмена, адсорбции, растворения.

Другой подход к классификации методов концентрирования и разделения основан на распределении веществ между разными фазами:

- 1) образование веществом самостоятельной фазы
- 2) распределение вещества между фазами
- 3) массоперенос вещества из одной фазы в другую через третью



Рис. 28. Классификация методов очистки по типу распределения вещества между фазами.

Образование веществом самостоятельной фазы. Осаждение, отгонка.

Осаждение-кристаллизация

Под термином «кристаллизация» понимают осаждение из насыщенного раствора вещества; как правило, при кристаллизации не используют каких-либо реагентов. Под термином «осаждение» понимают выделение вещества в форму мало растворимого соединения при добавлении какого-либо реагента-осадителя; при этом протекает реакция осаждения, однако образование осадка подчиняется тем же зависимостям растворимости и происходит из насыщенного раствора.

Насыщенным называют раствор, находящийся в равновесии с избытком растворимого вещества. Концентрацию насыщенного раствора называют растворимостью и обозначают S .

Температура. Температура влияет как на растворимость осадков, так и на растворимость хорошо растворимых веществ. Влияние температуры определяется тепловым эффектом растворения вещества в соответствии с принципом Ле Шателье.



Рис. 29. Влияние температуры на растворимость осадков

Если тепловой эффект незначителен, то и изменение температуры практически не сказывается на величине растворимости.

Если растворение вещества сопровождается понижением температуры (эндотермическим эффектом), то растворимость такого вещества увеличивается с ростом температуры. Такая зависимость наблюдается для большинства солей.

Если растворение вещества сопровождается увеличением температуры (экзотермический эффект), то при повышении температуры растворимость только уменьшается. Пример – растворимость фосфатов и сульфатов иттрия и лантаноидов.

Природа растворителя. Здесь работает принцип «подобное растворяется в подобном». Соль – вещество и ионной связью хорошо растворяется в растворителе, молекулы которого полярны, например, в воде. При замене воды на органическое (малополярное) вещество, происходит однозначное и резкое снижение растворимости.

Пример – понижение растворимости сульфата кальция при добавлении к его раствору ацетона или спирта.

Присутствие постороннего (индифферентного) электролита. Посторонним или индифферентным электролитом чаще бывают примеси хорошо растворимых солей, которые гидролизуются незначительно (а значит, не влияют на pH раствора) и не добавляют одноименных ионов, не взаимодействуют никак с веществом осадка.

Пример: осадок – сульфат бария; индифферентный электролит – нитрат натрия. Увеличение концентрации индифферентного электролита обычно приводит к росту растворимости. Увеличение это может быть достаточно большим – в несколько раз. Такой рост растворимости может снизить результат анализа из-за потерь определяемого вещества по причине возросшей растворимости.

Для экологии увеличение растворимости какого-нибудь вредного вещества может привести к расползанию загрязнения, отравления водных источников и др.

Присутствие одноименного иона. Одноименным называют ион хорошо растворимого вещества, одинаковый с одним из ионов осадка. Например, для сульфата бария $BaSO_4$ одноименным будет либо сульфат-ион либо катион бария.

В соответствии с принципом Ле Шателье присутствие одноименного иона однозначно понижает растворимость осадка. В разы или даже в десятки раз. Но только в том случае, если избыток одноименного иона не приводит к образованию растворимых комплексных соединений.

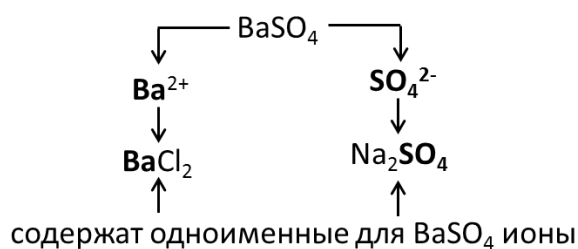


Рис. 30. Иллюстрация к понятию «одноименный ион»

Если побочной реакцией является **образование растворимых комплексных соединений**, то это однозначно приводит к росту растворимости и занижению результатов весового анализа. Такое случается, **например**, при анализе серебра в виде хлорида, когда дают слишком большой избыток осадителя (хлорида натрия, например), забывая, что есть риск образования $[AgCl_2]^-$.

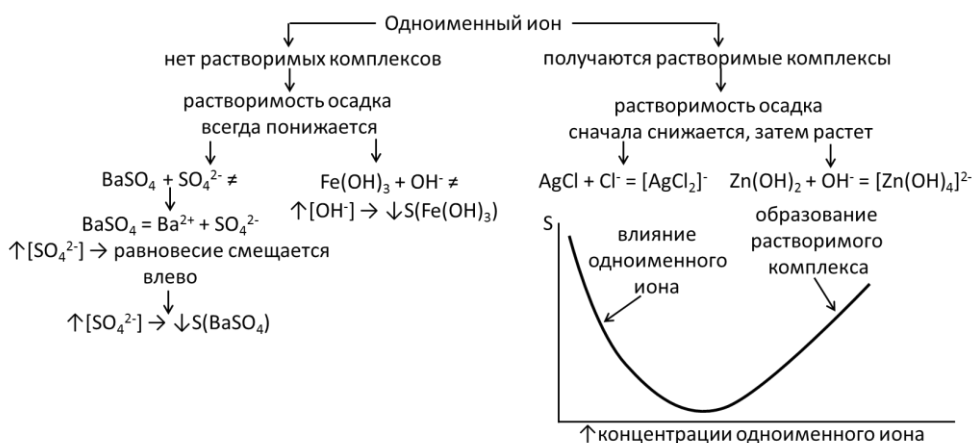


Рис. 31. Влияние одноименного иона и образования растворимых комплексов на растворимость осадка

Гидролиз. Явление гидролиза сказывается на растворимости солей слабых кислот (карбонатов, оксалатов, сульфитов, сульфидов и др.), т.е. в том случае, когда есть гидролиз аниона соли. В меньшей степени гидролиз сказывается на растворимости солей слабых оснований.

Влияние на растворимость солей слабых кислот. Процесс гидролиза по аниону приводит к образованию кислой соли слабой кислоты, например, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. Большинство кислых солей слабых кислот растворимо лучше своих средних вариантов. Следовательно, при гидролизе растворимость солей слабых кислот повышается.

Влияние гидролиза на растворимость солей слабых оснований. Процесс гидролиза по катиону приводит к образованию основных солей, растворимость которых обычно ниже, чем у средней соли. Следовательно, при гидролизе по катиону растворимость соли понижается.

Если соль может гидролизываться как по катиону, так и по аниону (CuS или что-то вроде), то ориентироваться надо на гидролиз по аниону, т. к. влияние этого процесса на растворимость обычно сильнее.

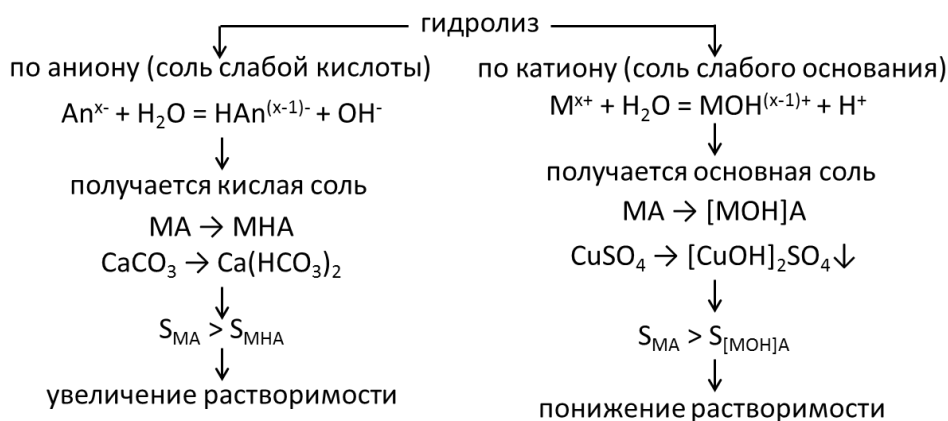


Рис. 32. Влияние гидролиза на растворимость осадков

Кислотность раствора. Изменение кислотности раствора сказывается на растворимости а) гидроксидов металлов; б) гидролизующихся солей.

Влияние кислотности на растворимость гидроксидов металлов

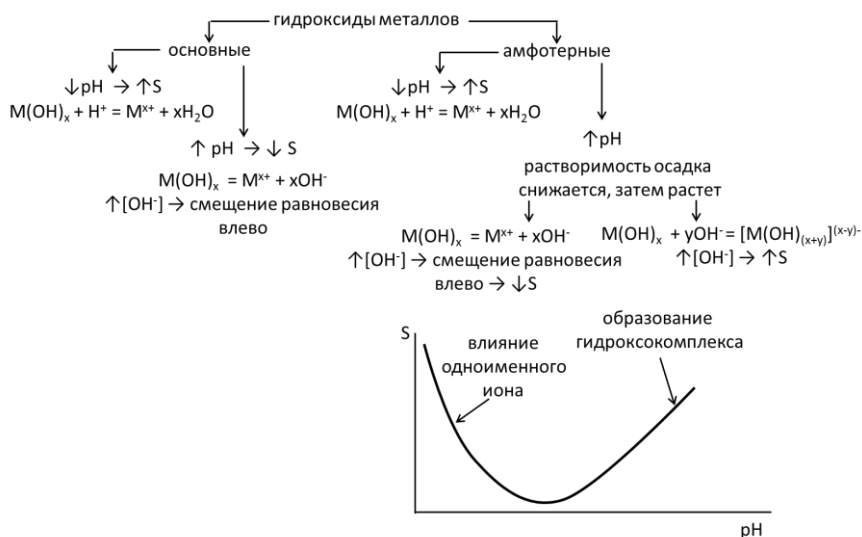
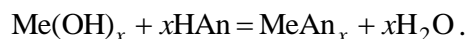


Рис. 33. Влияние pH раствора на растворимость гидроксидов металлов

При увеличении кислотности (снижении рН) раствора растворимость осадков гидроксидов металлов растёт, т.к. реализуется реакция гидроксида металла с кислотой:



При увеличении рН раствора растворимость осадков гидроксидов металлов будет (а) снижаться, т.к. работает принцип Ле Шателье относительно влияния одноименного иона. НО! Только, если осадок гидроксида металла НЕ является амфотерным.

Для амфотерных гидроксидов вариант (б) небольшое снижение растворимости по принципу Ле Шателье относительно влияния одноименного иона, а при дальнейшем прибавлении щелочи – увеличение (!!!!) растворимости из-за образования растворимых комплексов:



Влияние кислотности на растворимость солей слабых кислот

Здесь при увеличении кислотности (снижении рН) растворимость обычно растёт. Сказывается

- а) усиление реакции гидролиза и образование более растворимых кислых солей;
- б) разрушение вещества осадка из-за реакции обмена.

Влияние увеличения кислотности тем сильнее, чем слабее кислота, анион которой образует соль.

Увеличение рН приводит к подавлению гидролиза, следовательно, к небольшому снижению растворимости.

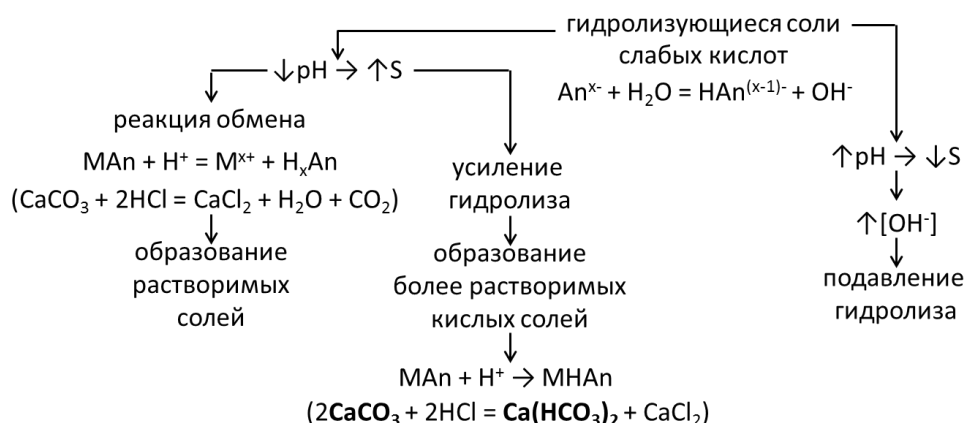


Рис. 34. Влияние рН раствора на растворимость солей слабых кислот.

Влияние кислотности на растворимость солей слабых нерастворимых оснований

Влияние рН на растворимость таких солей обычно незначительно. При увеличении кислотности, и довольно значительном, можно наблюдать небольшой рост растворимости за счет усиления гидролиза и/или образования кислых солей, которые обычно имеют более высокую растворимость.

Увеличение рН приводит к усилению гидролиза, следовательно, к небольшому снижению растворимости за счет образования основных солей, обычно меньше растворимых, чем средние соли.

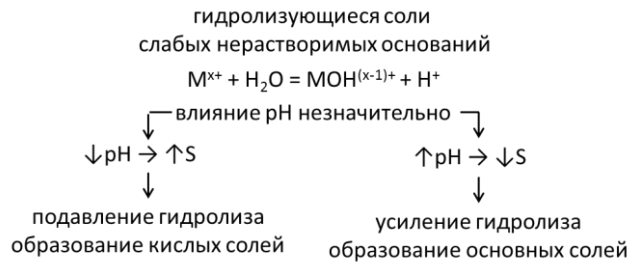


Рис. 35. Влияние кислотности на растворимость солей слабых нерастворимых оснований.

Влияние кислотности на растворимость солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой зависит от природы слабой кислоты. Изменение pH раствора здесь влияет также, как и в случае солей слабых кислот: понижение pH приводит к росту растворимости, повышение pH приводит к снижению растворимости.

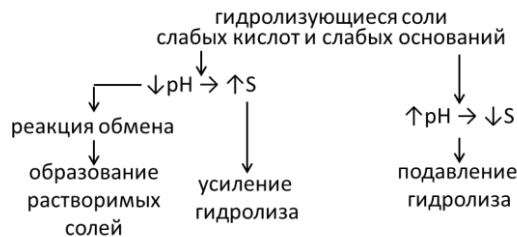


Рис. 36. Влияние кислотности раствора на растворимость солей, образованных слабым нерастворимым основанием и слабой кислотой.

Отгонка

Парциальные давления компонентов p_A и p_B обоих компонентов в паровой фазе определяются

1) законом Рауля (в приближении идеального газа)

$$p_i = p_i^0 x_i \text{ или } p_A = p_A^0 x_A \text{ и } p_B = p_B^0 x_B \text{ для бинарной системы}$$

p_A^0 и p_B^0 – давление насыщенного пара чистого компонента;

x_A и x_B – мольная доля компонента А и В в жидкой фазе.

2) законом Дальтона:

$$P_\Sigma = \sum p_i \text{ или } P_{\text{общ}} = p_A + p_B \text{ для бинарной системы.}$$

Состав газовой фазы определяется уравнением:

$$y_i = \frac{p_i}{P_\Sigma} x_i$$

Поскольку в бинарной системе

$$x_B = 1 - x_A,$$

отношение парциальных давлений в паровой фазе определяется уравнением

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A}.$$

Парциальное давление компонента в газовой фазе p_i кроме того связано с общим давлением пара P_Σ через **мольные доли обоих компонентов в паровой фазе** y_i :

$$p_A = P_\Sigma y_A \text{ и } p_B = P_\Sigma y_B = P_\Sigma (1 - y_A).$$

Тогда

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \cdot \frac{x_A}{1-x_A} = \frac{y_A}{1-y_A}.$$

$\alpha = p_A^0/p_B^0$ – относительная летучесть.

Последнее уравнение представляет зависимость между относительными концентрациями легкокипящего компонента в парах и в жидкости. Пар и жидкость различны по составу только тогда, когда $\alpha > 1$. И лишь в этом случае возможно разделение компонентов при перегонке. Обогащение паров легко летучим компонентом тем больше, чем больше α , т.е. чем больше различаются давления насыщенных паров чистых компонентов.

В соответствии с первым законом Коновалова, состав жидкости и газа в состоянии равновесия различен, причем газ, по сравнению с жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого повышает общее давление пара над раствором, т.е. понижает температуру кипения раствора.

Неконденсированные системы изучают с помощью как изобарических сечений диаграмм их состояния (в координатах температура и состав), так и изотермических сечений в координатах давление -состав.

В уравнении, определяющем числостепенейсвободысистемы по правилу фаз Гиббса, число внешних переменных уменьшается до единицы

$$F = K - \Phi + 1.$$

Максимальное число фаз, находящихся в равновесии в таких системах, не превышает трех, системы с двумя фазами имеют одну степень свободы, а с одной - две степени свободы.

Каждая точка внутри диаграммы характеризует свойства системы при заданном сочетании температуры, давления и исходного состава.

Любая вертикальная прямая на проекции диаграммы – это линия постоянного состава.

Наклонные линии показывают зависимость температуры определенного фазового перехода от исходного состава системы и состава равновесных фаз от температуры.

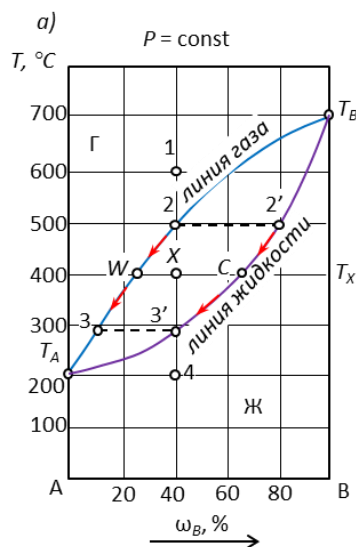


Рис. 37. Проекция изобарического (а) и изотермического (б) сечений диаграммы состояния неконденсированной двухкомпонентной системы.

Общая характеристика диаграммы. На рисунке показана диаграмма с полной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Точки азеотропа отсутствуют.

Линии диаграммы. Верхнюю линию называют «**линия газа**». На линии газа устанавливается равновесие

$$ж = г$$

На этой линии начинается конденсация пара и заканчивается кипение жидкости. Линия газа или линия конденсации и показывает состав насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью. По линии газа определяют состав газовой фазы двухкомпонентной системы.

Нижнюю линию называют «**линия жидкости**». На линии жидкости устанавливается равновесие

$$ж = г$$

На этой линии начинается кипение жидкости и заканчивается конденсация пара. По линии жидкости определяют состав жидкой фазы.

Например, точке X отвечает общий состав 60 % компонента B и 40 % компонента A . Пар содержит около 25 % компонента B и 75 % более летучего компонента A .

Поля диаграммы. Линии жидкости и газа делят диаграмму на три поля. Два из них отвечают условиям существования одной фазы, состоящей из двух компонентов: газа (G) при низком давлении и высокой температуре или раствора жидких компонентов друг в друге при высоком давлении и низкой температуре (J). Система, представленная одной из этих фаз, имеет две степени свободы, т.е. одновременно может изменяться состав, а также температура или давление (точки 1 и 4).

Третье поле диаграммы, расположенное между линиями, представляет две находящиеся в равновесии друг с другом фазы: жидкость и насыщенный пар, имеющие различный состав и лишь одну степень свободы. Поскольку такая система является моновариантной ($F = 2 + 1 - 2 = 1$), состав этих фаз зависит от температуры и давления и при постоянном значении этих параметров также строго постоянен.

Точки диаграммы. Точки T_A и T_B соответствуют температурам кипения и конденсации чистых компонентов A и B при постоянном давлении. В этих точках в безвариантном равновесии находятся две фазы – жидкость и газ ($F = 1 - 2 + 1 = 0$), и поэтому температура и давление остаются постоянными до тех пор, пока не закончится испарение жидких компонентов или конденсация их паров.

Точку X , а также точки W и C , называют сопряженными, т.к. расположены на одной горизонтальной прямой, носящей название ноды. Длина ноды $|WC|$, а также отрезков ее, отсекаемых точкой X , позволяет рассчитать относительное количество находящихся в равновесии фаз по правилу рычага.

Правило рычага

Для нахождения относительных количеств фаз в системе служит правило рычага, согласно которому фигуративная точка, отвечающая общему составу гетерогенной системы (т. X) делит ноду WC на отрезки WX и XC , длина которых обратно пропорциональна количествам равновесных фаз:

$$\frac{g_{Г}}{g_{Ж}} = \frac{|XC|}{|WX|}.$$

Относительное количество фаз, в долях от общего содержания, вычисляется по формулам:

$$\omega_{\Gamma} = \frac{|XC|}{|WC|}; \omega_{\text{Ж}} = \frac{|WX|}{|WC|}.$$

В зависимости от единиц измерения состава системы, количества фаз g могут быть выражены в молях или в единицах массы; относительное количество фаз ω – в мольных или массовых долях соответственно.

Во многих случаях наблюдаются весьма значительные отклонения свойств растворов реальных веществ от свойств идеальных растворов. Поэтому на диаграммах состояния на линиях газа и жидкости отмечают экстремальные точки: максимум или минимум.

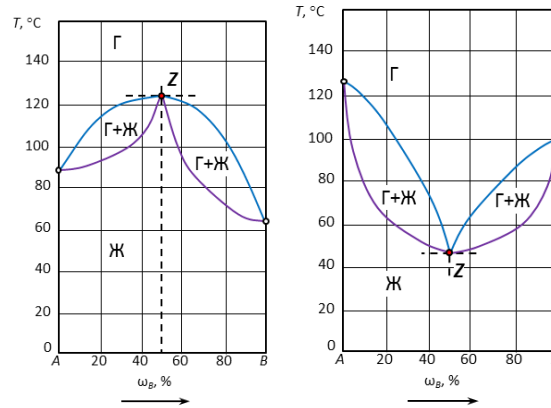


Рис. 38. Экстремальные точки на кривых конденсации и испарения.

Второй закон Коновалова гласит: «В экстремальных точках диаграммы состава жидкости и газа одинаковы, и этим точкам соответствует общая горизонтальная касательная». Жидкости, состав которых соответствует экстремумам на диаграммах, называются азеотропными или нераздельно кипящими.

Различия в составе жидких фаз и паров широко используются при разделении веществ методом простой или фракционной перегонки (дистилляции). Если на диаграмме состояния нет экстремальных точек, то можно получить компоненты в чистом виде, в противном случае фракционная перегонка позволяет получить чистым лишь один из компонентов и азеотропную жидкость, содержащую оба компонента.

Распределение вещества между разными фазами. Сорбция

Различают молекулярную (физическую) и химическую адсорбцию.

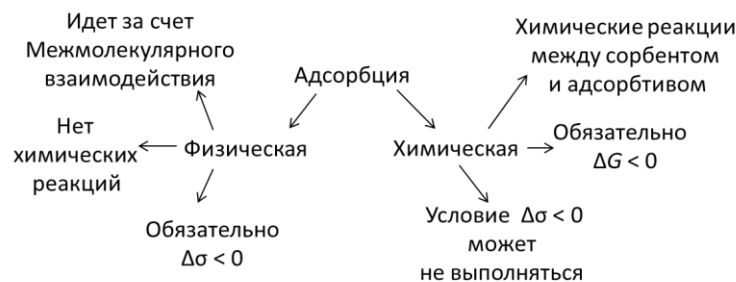


Рис. 29. Классификация процессов адсорбции

При **молекулярной адсорбции** (физической, ван-дер-ваальсовой) адсорбционные силы имеют ту же природу, что и межмолекулярные, или ван-дер-ваальсовы, силы. Физическая адсорбция всегда обратима. Процесс молекулярной адсорбции происходит вследствие стремления системы к самопроизвольному понижению поверхностного натяжения. При перераспределении компонентов между поверхностным слоем и объемной фазой в

поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее снижает поверхностное натяжение.

Процесс **химической адсорбции** происходит вследствие химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества, при этом поверхностное натяжение может даже возрастать, однако энергия всей системы при самопроизвольной адсорбции будет непременно уменьшаться.

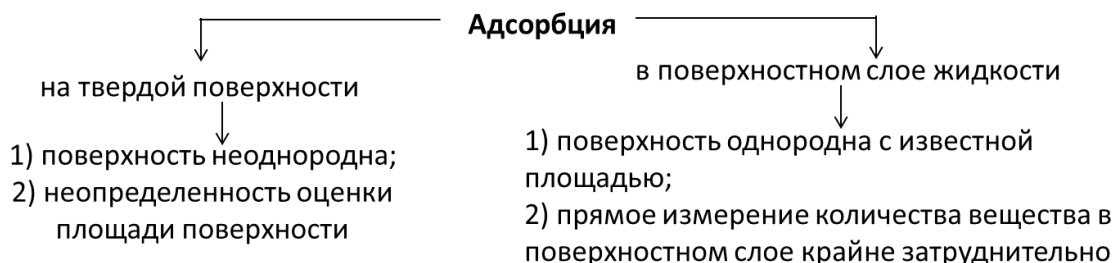


Рис. 30. Межфазное взаимодействие при сорбции

Различают два случая адсорбции: адсорбция на твердой поверхности и адсорбция в поверхностном слое жидкости. В первом случае следует учитывать энергетическую неоднородность поверхности и неопределенность оценки ее поверхности. Во втором случае поверхность предполагается однородной с известной площадью, однако прямое измерение количества вещества в поверхностном слое крайне затруднительно в экспериментальном отношении.

При экспериментальном исследовании процесса адсорбции обычно получают величину избыточной адсорбции или адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_k)V}{m},$$

где C_k – равновесная концентрация компонента в объеме; C_i – исходная концентрация компонента в объеме; V – объем фазы; m – масса сорбента.

Уравнение адсорбции Гиббса, 1876 г.

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da} \right)_T = -\frac{a}{RT} g$$

Связывает 1) избыток адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ ; 2) концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе C ; 3) поверхностное натяжение σ на границе жидкость-газ.

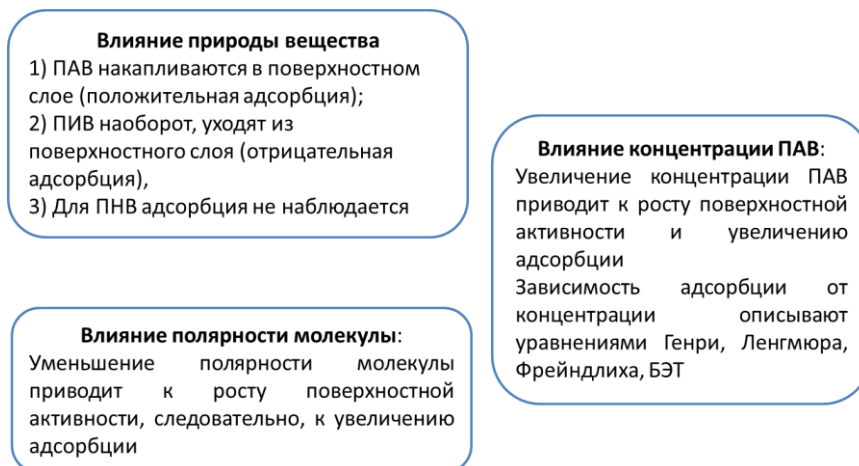


Рис. 30. Влияние различных факторов на молекулярную сорбцию



Рис. 31. Влияние строения молекулы на молекулярную сорбцию

Сорбцию изучают в статических и динамических условиях. При статических условиях получают изотерму сорбции и зависимость концентрации сорбируемого вещества от времени. По зависимости концентрации от времени судят о кинетике сорбции, устанавливают её лимитирующую стадию, время, за которое устанавливается равновесие.

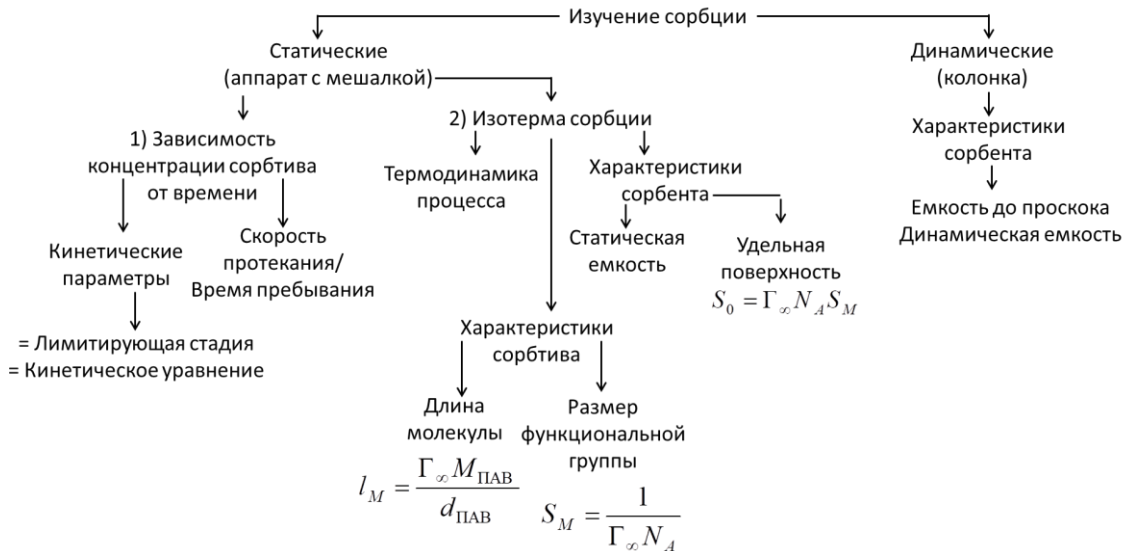


Рис. 32. Способы изучения сорбции

По изотерме сорбции устанавливают термодинамические параметры процесса, получают характеристики сорбента, выявляют некоторые свойства сорбируемого вещества.

Модуль 4. Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта

Современные аппаратные методы контроля вещественного состава сырья и продукции. Основные принципы выбора метода аналитического контроля

Классификация и краткая характеристика методов анализа

Существуют физические и химические методы анализа. Это деление несколько условно, между методами обеих групп нет резкой границы. В обоих случаях качественное обнаружение и количественное определение составных частей анализируемого материала основано на наблюдении и измерении какого-либо физического свойства системы.

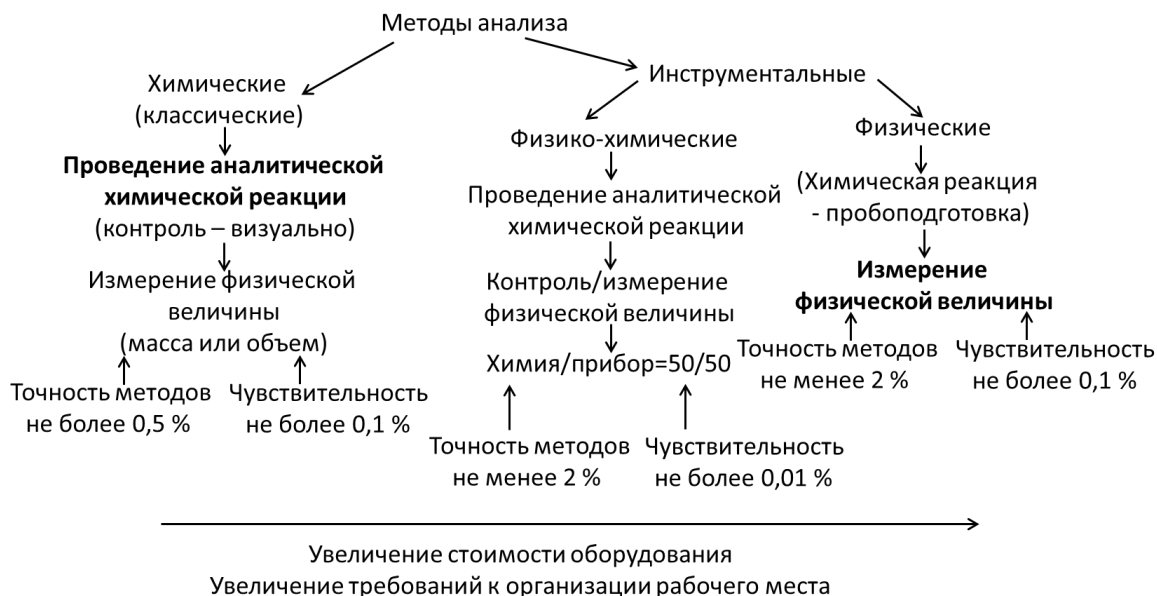


Рис. 33. Классификация методов анализа

При анализе **физическими методами** наблюдение и измерение выполняют непосредственно с анализируемым материалом, причем химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. В физических методах основной упор делается на соответствующее аппаратное оформление измерения и определение физических свойств.

При анализе **физико-химическими методами** проводят химическую аналитическую реакцию, но за ее ходом наблюдают при помощи измерительного прибора, одновременно выполняя измерения конкретного физического параметра: массы, объема, электропроводности, разности потенциалов.

В химических методах пробу подвергают сначала действию какого-либо реагента, т. е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство. В химических методах анализа главное внимание уделяют правильному выполнению химической реакции. Химический анализ сложных материалов состоит в большинстве случаев из следующих этапов.

1. Отбор пробы для анализа. Лабораторная проба обычно составляет от 10 до 50 г материала.

2. Разложение пробы и переводение ее в раствор.

3. Проведение химической реакции, которую называют в данном случае аналитической. Это важный этап анализа и его правильному выполнению должно быть уделено основное внимание. **Аналитические реакции должны удовлетворять следующим требованиям:**

1) определяемое вещество должно полностью превращаться в продукт реакции.
2) реагент не должен вступать во взаимодействие с посторонними веществами, находящимися в растворе, или не должен давать продуктов реакции, физические свойства которых были бы сходными с физическими свойствами.

4. Измерение какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества. На основе этого измерения судят о количестве или о содержании определяемого компонента в анализируемом материале.

Инструментальные методы анализа отдельно классифицируют на основании природы физической величины, измеряемой при выполнении анализа. Обычно выделяют две три больших группы методов: электрохимические методы анализа, основанные на из-

мерении электропроводности растворов или разности электродных потенциалов и спектральные методы анализа, основанные на регистрации спектра и измерении интенсивности излучения. По характеру спектра различают анализ по спектрам испускания (эмиссии) и анализ по спектрам поглощения (абсорбции).

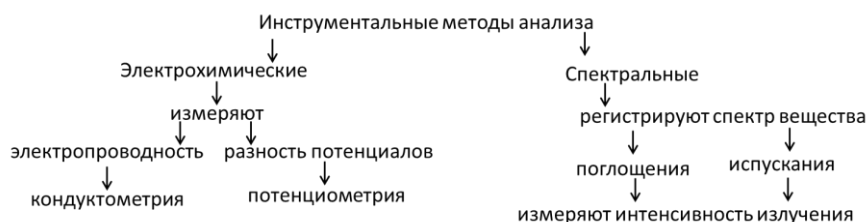


Рис. 34. Классификация инструментальных методов анализа

В зависимости от характера поставленной задачи различают следующие виды анализа.



Рис. 35. Классификация видов анализа

1. Элементный анализ – установление наличия и содержания отдельных элементов в данном веществе, т. е. нахождение его элементного состава.
2. Фазовый анализ – установление наличия и содержания отдельных фаз исследуемого материала.
3. Молекулярный анализ (вещественный анализ, его иногда неправильно называют фазовым анализом) – установление наличия и содержания молекул различных веществ (соединений) в материале.
4. Функциональный анализ – установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах органических соединений, например, карбоксильных ($-\text{COOH}$) и других групп.
5. Фракционный анализ – установление наличия и содержания отдельных фракций компонентов смеси.

Чувствительность, точность, предел обнаружения

Для решения задачи качественного анализа – надежного доказательства наличия или отсутствия компонента в пробе – необходим объективный критерий. Таковым может служить предел обнаружения компонента данным методом или чувствительность метода.

Предел обнаружения – это наименьшее количество компонента, которое может быть обнаружено с помощью данной методики. Если, к примеру, в ходе систематического качественного анализа при действии сероводорода не наблюдается черного осадка, это не свидетельствует о том, что меди в образце нет вообще. Это означает лишь, что ее содержание ниже, чем предел обнаружения для данной методики. Для обнаружения более низких содержаний можно использовать, например, методы атомной спектроскопии. Но и в этом случае отрицательный результат по-прежнему свидетельствует не об абсолютном отсутствии меди, а лишь о невозможности ее обнаружить выбранным методом. На практике применение той или иной методики качественного анализа зависит от конкретной задачи. При этом никогда не ставится вопрос о доказательстве полного отсутствия некоторого элемента или соединения, а лишь о том, превышает ли его содержание ту или иную границу. В соответствии с этим и выбирают конкретную методику.

При выборе способа **количественного анализа** следует учитывать **чувствительность и точность метода** и состав анализируемого вещества.

Чувствительность – минимальная концентрация раствора или минимальное содержание определяемого вещества, до которого применяют данный метод.

Точность метода характеризуется средней ошибкой определения. Точность метода зависит как от случайных ошибок (воспроизводимость), так и от систематических ошибок (правильность).

Любой инструментальный метод анализа подразумевает наличие **верхнего предела обнаружения**, т.е. максимальной концентрации вещества в пробе, для которой применим данный метод или методика количественного анализа. Наличие верхнего предела обнаружения следует всегда учитывать при выборе метода анализа. Например, верхний предел обнаружения для метода атомной абсорбции не превышает сотых долей процента, следовательно, его нельзя применять для анализа макроколичеств какого-то компонента.

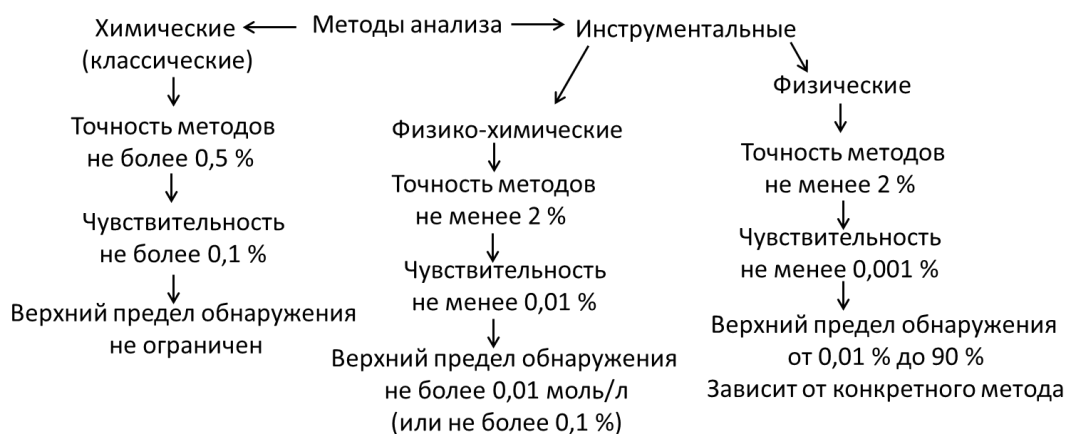


Рис. 36. Иллюстрация чувствительности, точности и верхнего предела обнаружения

Отбор проб

Главной задачей при анализе состава вещества является отбор средней пробы, т. е. небольшой части анализируемого материала, средний состав и свойства которой максимально приближаются к среднему составу и свойствам всего исследуемого вещества.

Отбор пробы состоит из двух основных этапов.

1. Приготовление генеральной (первичной) пробы;
2. Сокращение генеральной пробы до лабораторной (паспортной) пробы.

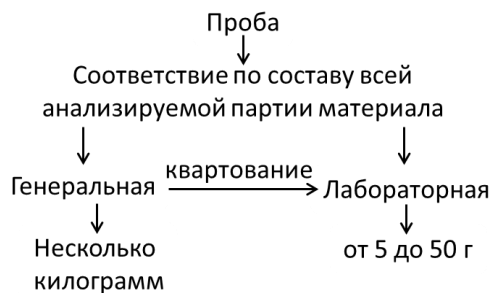


Рис. 37. Классификация проб

Генеральная проба должна соответствовать по содержанию компонентов всей анализируемой партии материала. Для отбора генеральной пробы исходный твердый материал дробят, перемешивают, а затем отбирают пробу.

Размер генеральной пробы зависит от 1) размера кусков материала, из которого отбирают пробу, 2) содержания определяемого компонента в данном материале, 3) равномерности распределения определяемого компонента в материале.

Если проба – газ или жидкость, то 1) можно отобрать небольшие пробы; 2) следует перемешать; 3) отбор проб с различной глубины.

Если проба – твердое вещество, то 1) отбирают 1, 2, или 10 % от массы вещества; 2) из каждой сотой, пятидесятой или десятой емкости, в которой перевозят вещество.

Еще раз измельчают генеральную пробу, ее тщательно перемешивают и методом квартования отбирают нужное количество лабораторной пробы. Объем лабораторной пробы зависит от содержания в ней определяемого вещества и от метода анализа. Обычно составляет от 5 до 50 г.

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

**Международная специальная краткосрочная программа
под эгидой Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании ЮНЕСКО**

в рамках содействия экспорта образовательных услуг

**«Химический инжиниринг
в металлургии и химической технологии»**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

Руководитель программы: _____ д.т.н., Черемисина О.В.

Составитель: _____ д.т.н., Литвинова Т.Е.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

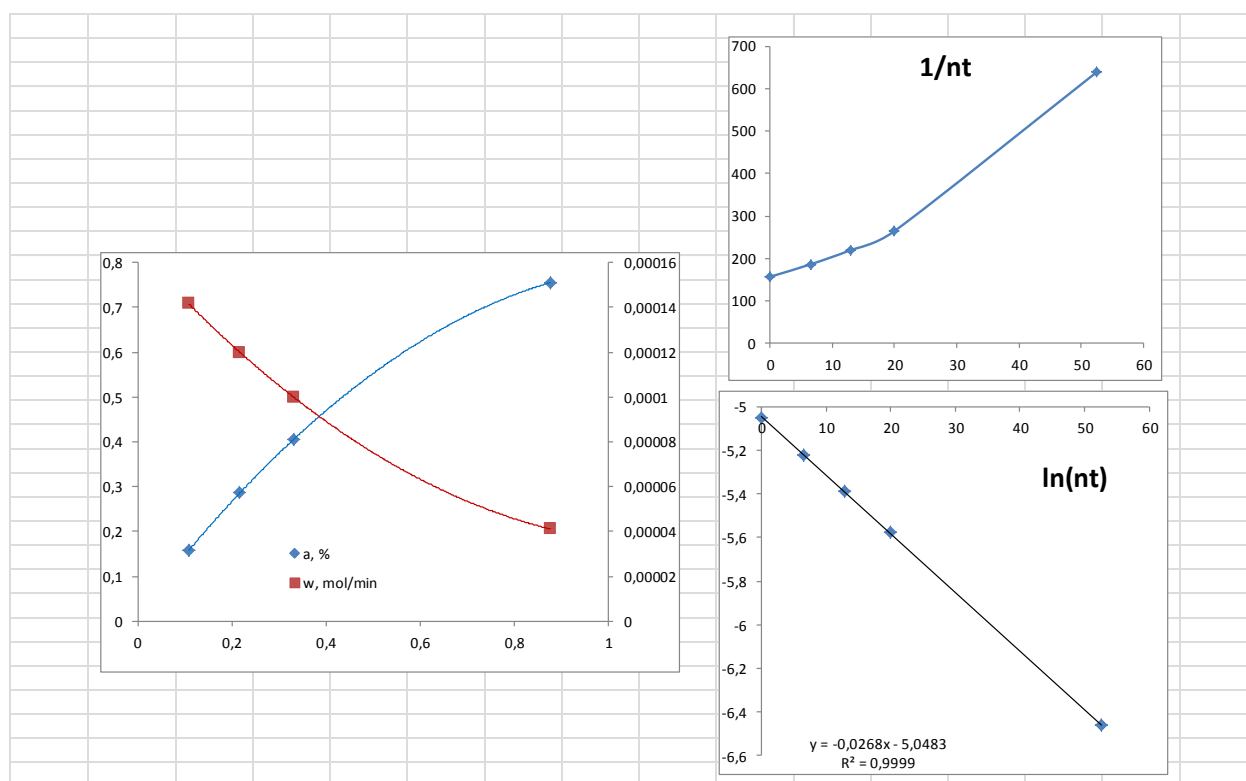
2019

Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства

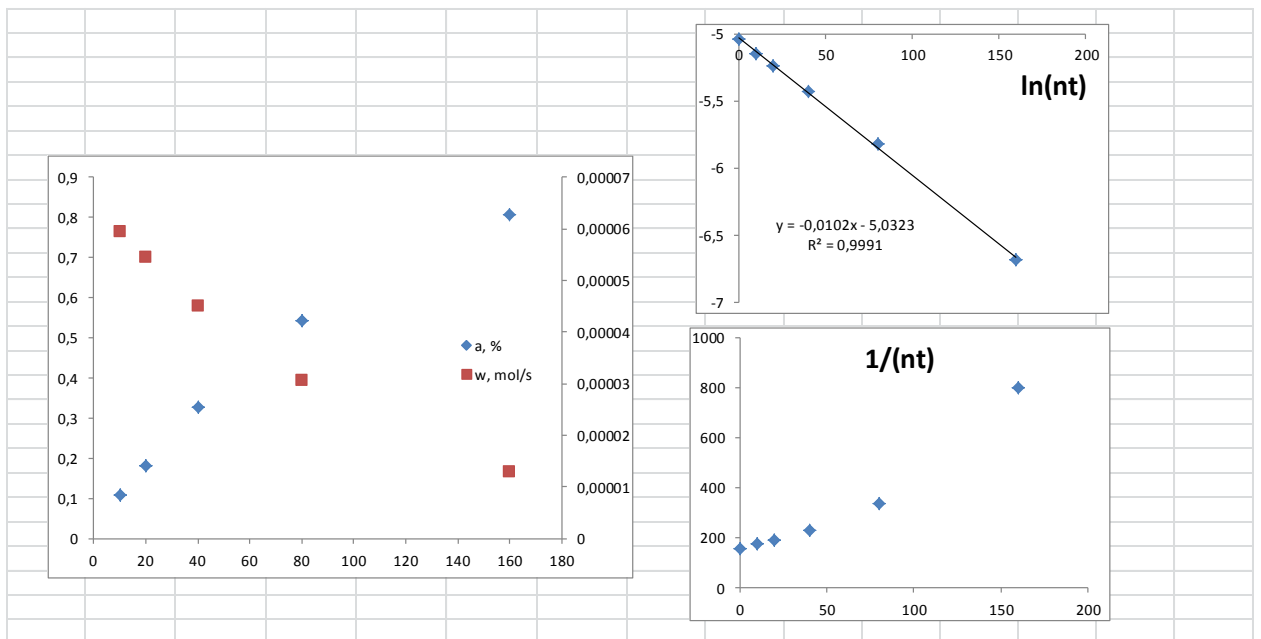
Практическое занятие 1 «Использование физико-химического моделирования при описании химико-металлургических систем»

Пример 1. Рассчитать термодинамические и кинетические параметры реакций. Определить продолжительность процесса. Определить состав реакционной смеси.

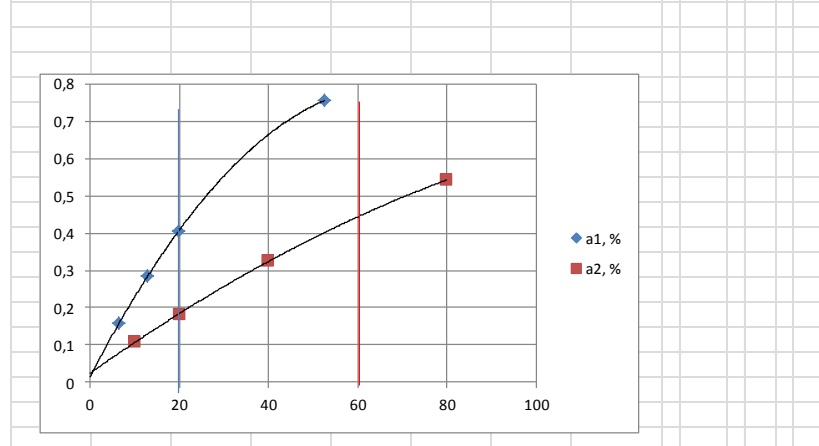
	CH ₃ COCH ₃	=	C ₂ H ₄	+	CO	+	H ₂		T=	780	V=const=1 L		
dH ₂₉₈	-217,57		52,3		-110,53		0		d(r)H=	159,34	kJ/mol		
S ₂₉₈	294,93		219,45		197,55		130,52		d ^o S=	252,59	J/(mol*K)		
a	22,47		11,32		28,41		27,28		d ^o a=	44,54	J/(mol*K)	M0=	0,3496
b	201,8		122,01		4,1		3,26		d ^o b=	-72,43	J/(mol*K)	M1=	0,149
									d ^o G ₂₉₈ =	84,07	kJ/mol		
									d ^o G ₇₈₀ =	-41,41	kJ/mol		
t, s	0	6,5	13,0	19,9	52,6	∞							
PΣ, mm.rt	312	408	488	562	779	931							
PΣ, atm	0,411	0,537	0,642	0,739	1,025	1,225							
nΣ, mol	0,008	0,010	0,010	0,012	0,016	0,019			n=Pv/RT=P/RT=P/(0,082*298)		nΣ = n ₀ +2b = 3n ₀ -2nt		
nC ₂ H ₆ O, r	6,38E-03	5,38E-03	4,56E-03	3,80E-03	1,56E-03				nt = (3n ₀ -nΣ)/2		n ₀ =(nΣ-nt)/3; nt = 0 at α=1		
ln(nt)	-5,05	-5,23	-5,39	-5,57	-6,46								
1/nt	156,64	185,89	219,46	263,47	639,60								
k(n=1)		2,63E-02	2,60E-02	2,61E-02	2,68E-02	1,05E-01	2,63E-02		k=1/t*ln(n ₀ /nt)				
k(n=2)		4,500	4,851	5,364	9,185				k=1/t*(1/nt-1/n ₀)				
t, min		0,108333	0	0	1								
a, %		0,16	0,29	0,41	0,76	1,00E+00			a=1 - nt/n ₀				
w, mol/min		1,42E-04	1,20E-04	9,99E-05	4,11E-05	0,00E+00							



	CH3COCH3 =	C2H6 +	CO +				T=	780	V=const=1 L
dH298	-217,57	-84,67	-110,53	0	d(r)H=	22,37	kJ/mol		
S298	294,93	222,49	197,55	0	d*S=	125,11	J/(mol*K)		
a	22,47	5,75	28,41		d*a=	11,69		M0=	0,3496
b	201,8	175,11	4,1		d*b=	-22,59		M1=	0,149
					d*G298=	-14,91	kJ/mol		
					d*G780=	-75,78	kJ/mol		
t, min	0	10	20	40	80	160	∞		
k, min^-1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01		
nt, mol	6,50E-03	5,88E-03	5,32E-03	4,36E-03	2,92E-03	1,31E-03	0	n∞ = 2n0	
nΣ, mol		7,12E-03	7,68E-03	8,64E-03	1,01E-02	1,17E-02	1,30E-02	nΣ = 2n0-nt	
PΣ, atm		0,4553	0,4911	0,5528	0,6447	0,7475	0,8315		
PΣ, atm		0,46	0,49	0,55	0,64	0,75	0,83		
nΣ, mol		7,19E-03	7,66E-03	8,60E-03	1,00E-02	1,17E-02	1,30E-02		
nt, mol	6,5E-03	5,8E-03	5,3E-03	4,4E-03	2,97E-03	1,25E-03	0		
ln(nt)	-5,04	-5,15	-5,24	-5,43	-5,82	-6,68			
1/(nt)	154,12	172,86	188,12	228,43	336,63	799,50			
k(n=1)		0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	0,051	0,0103	
k(n=2)		1,87	1,70	1,86	2,28	4,03			
t, min	0	10	20	40	80	160			
a, %		0,108	0,18	0,33	0,54	0,81			
w, mol/s		5,94E-05	5,46E-05	4,49E-05	3,05E-05	1,28E-05			
w, mol/h		2,14E-01	1,96E-01	1,62E-01	1,10E-01	4,62E-02			



t, min	0	6,5	13	20	53				
a1, %		0,157358	0,286251	0,405478	0,755102			CH3COCH3 = C2H4 + CO + H2	
t, min	0	10	20	40	80	160			
a2, %		0,11	0,18	0,33	0,54	0,81		CH3COCH3 = C2H6 + CO	



Практическое занятие 2 «Диаграммы состояния ж-т и ж-ж: применение при формировании технических решений»

Предварительное обезмеживание черного свинца основано на диаграмме состояния медь-свинец.

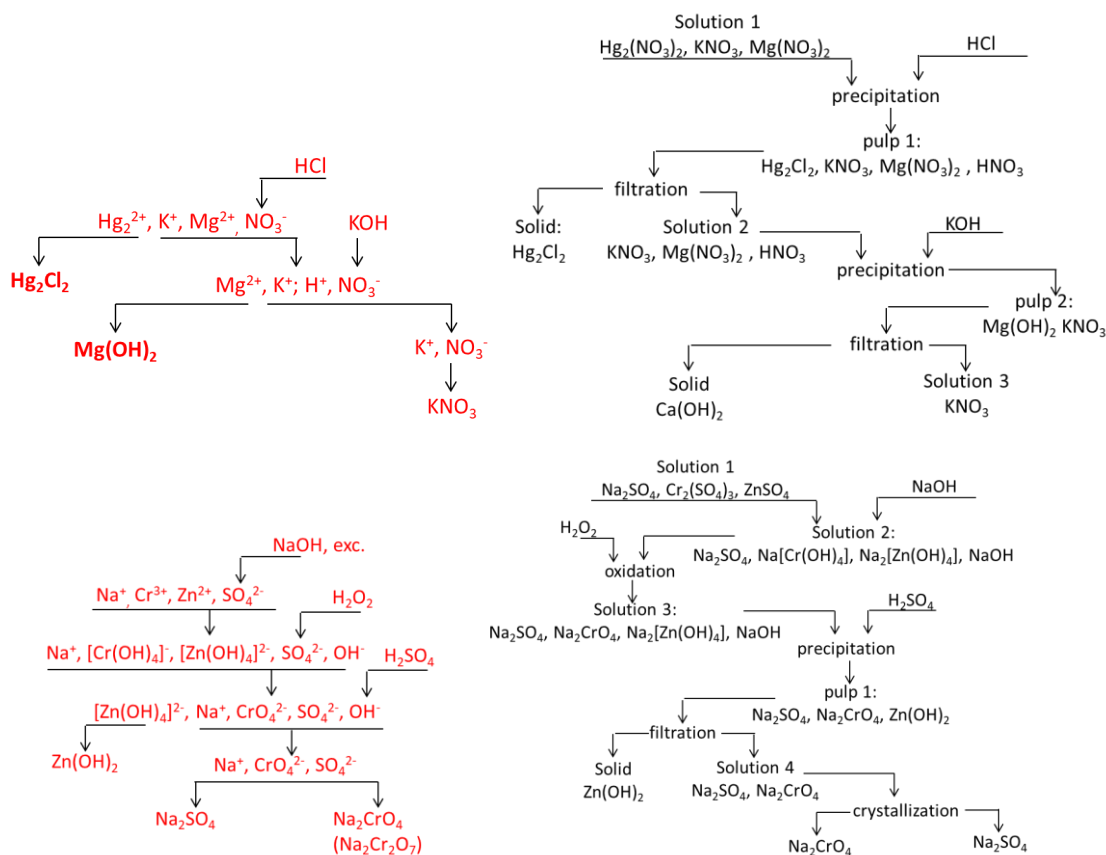
Глубокое обезмеживание свинца основано на различном сродстве к сере. При добавлении серы к расплаву образуется сульфид меди состава Cu_2S (диаграмма Cu-S), который не смешивается со свинцом, и имеет высокую точку плавления, плотность меньшая, чем у свинца.

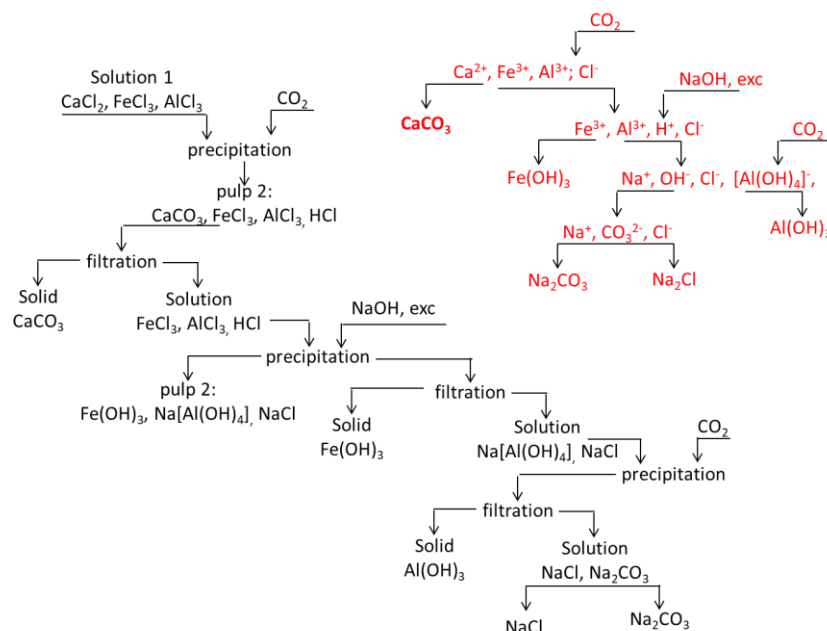
Пользуясь диаграммами состояния «медь-свинец», «медь-сера» сформулируйте теоретическую основу обезмеживания черного свинца.

Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий

Практическое занятие 1 «Химическая конверсия как способ расширения ассортимента продукции»

Пример 1. Составить химическую и принципиальную схему разделения катионов металлов, находящихся совместно в водном растворе



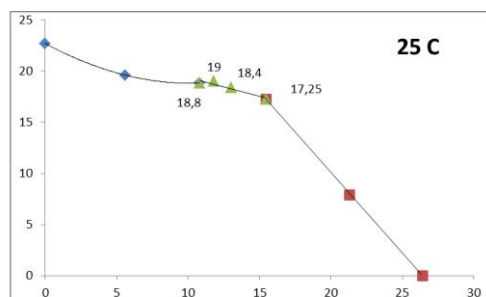


Практическое занятие 2 «Диаграммы состояния многокомпонентных систем»

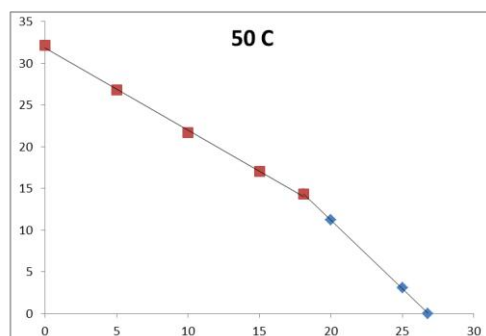
1) рассчитать материальный баланс реакции (обмена, гидролиза), 2) определить массовые доли веществ в конечном растворе, 3) рассчитать pH раствора и растворимость осадка, 4) построить диаграмму состояния трехкомпонентной водно-солевой системы по справочным данным, 5) определить, какое из веществ будет кристаллизироваться по результатам расчета материального баланса

Пример диаграммы состояния

NaCl, %-25	Na2CO3, % ss	
26,4	0	NaCl
21,3	7,9	NaCl
15,45	17,25	NaCl+Na2CO3*7H2O
13	18,4	Na2CO3*7H2O
11,8	19	Na2CO3*7H2O+Na2CO3*10H2O
10,8	18,8	Na2CO3*10H2O
5,6	19,6	Na2CO3*10H2O
0	22,7	Na2CO3*10H2O



NaCl, %-50	Na2CO3, % ss	
26,8	0	NaCl
25	3,1	NaCl
20	11,2	NaCl
18,1	14,3	NaCl+Na2CO3*H2O
15	17	Na2CO3*H2O
10	21,7	Na2CO3*H2O
5	26,8	Na2CO3*H2O
0	32,1	Na2CO3*H2O



ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

Международная специальная краткосрочная программа
под эгидой ЮНЕСКО

в рамках содействия экспорта образовательных услуг

**«Химический инжиниринг
в металлургии и химической технологии»**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

Руководитель программы: _____ д.т.н., Черемисина О.В.

Составитель: _____ д.т.н., Литвинова Т.Е.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

Модуль 3. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий защиты окружающей среды

Лабораторная работа «Кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования»

Общие сведения

При проведении адсорбции в статических условиях (аппарат с перемешивающим устройством или шейкер) определяют

а) термодинамические показатели процесса: константу равновесия, тепловой эффект;

б) кинетические показатели процесса: порядок реакции (как правило, для гетерогенных процессов он равен 1), температурный коэффициент (константа скорости процесса), энергия активации, лимитирующая стадия;

в) характеристики сорбируемого вещества: длина углеводородного радикала органической молекулы, «посадочная площадка» - площадь, занимаемая функциональной группой;

г) характеристики сорбента: удельную поверхность, величину предельной адсорбции.

По совокупности термодинамических и кинетических параметров устанавливают условия тестирования сорбента в динамическом режиме, например, температуру процесса, расход раствора и др.

При проведении адсорбции в динамическом режиме (используют колонный аппарат) получают так называемую выходную кривую, при обработке и анализе которой устанавливают

а) величину емкости до проскока (емкость сорбента, которая обеспечивает отсутствие сорбируемого вещества в фильтрате);

б) величину динамической ёмкости, при превышении которой сорбции вещества из раствора или газовой смеси не происходит.

Часть 1 Определение кинетики сорбции

Цель работы

Установить продолжительность контакта фаз, достаточную для получения изотермы сорбции

Сущность метода

С целью исследовать кинетику процесса готовят раствор с определенной начальной концентрацией, отмеряют массу сорбента, ориентируясь на соотношение ж:т от 5 до 10. Смесь сорбента и раствора помещают на перемешивающее устройство, включают перемешивание и отбирают пробы раствора через некоторые промежутки времени. Отобранные пробы анализируют. Зависимость концентрации от времени обрабатывают с целью получения продолжительности контакта фаз или иных кинетических характеристик.

Оборудование и реактивы

Перемешивающее устройство (шейкер); бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; мерный цилиндр объемом 250 мл – 1 шт.; мерная пипетка объемом 5 мл – 1 шт.; колба круглая объемом 500 мл – 1 шт.; колбы конические объемом 100 мл – 10 шт.; стакан химический объемом 150 мл – 1 шт.; стакан химический объемом 50 мл – 1 шт.; стакан химический

объемом 250 – 300 мл – 1 шт.; гидроксид натрия – 0,1 н. раствор; фенолфталеин; растворы карбоновых кислот(муравьиной, уксусной).

Выполнение работы

1. В круглую колбу объемом 500 мл при помощи мерного цилиндра отмеряют 250 мл раствора кислоты, заданного преподавателем.
2. В коническую колбу № 1 вместимостью 100 мл мерной пипеткой на 5 мл отбирают пробу раствора кислоты, взятого на эксперимент, и оставляют в сторону.
3. В полиэтиленовом стакане взвешивают 15,0 г активированного угля.
4. Колбу с раствором помещают на шейкер, высыпают навеску угля в кислоту, включают перемешивание.
5. Каждые 3 минуты из колбы на шейкере мерной пипеткой объемом 5 мл отбирают пробы кислоты в конические колбы на 100 мл с № 2 по № 10.
6. После того, как все пробы отобраны, перемешивание останавливают.
7. Все пробы и исходный раствор кислоты, взятый для проведения серии экспериментов, анализируют на содержание кислоты методом индикаторного титрования с фенолфталеином.
 - 7.1. К каждой из проб (конические колбы с № 1 по № 10) прибавляют по 3-4 капли индикатора – фенолфталеина.
 - 7.2. Добавляют дистиллированную воду, смывая капли фенолфталеина со стенок колбы, до толщины слоя жидкости от 5 до 15 мм.
 - 7.3. Отобрать раствор щелочи в химический стакан объемом 50 мл.
 - 7.4. Из стакана раствор щелочи налить в бюретку.
 - 7.5. Выпустить воздух из носика бюретки, для чего поднять носик бюретки, подставить стакан со щелочью и нажать на шарик.
 - 7.6. Довести объем щелочи в бюретке до отметки «0».
 - 7.7. Титровать раствором гидроксидом натрия до перехода окраски фенолфталеина от бесцветной к малиновой, сохраняющейся при перемешивании в течение 30 с.

Содержание протокола лабораторной работы

1. Масса навески угля $g =$ _____ г
2. Концентрация раствора щелочи $C_{(\text{NaOH})} =$ _____ экв/л.
3. Слабый электролит (название и химическая формула).
4. Ориентировочная концентрация слабого электролита _____ моль/л.
5. Объем аликвоты $V_a =$ _____ мл., взятой для проведения анализа
6. Таблица экспериментальных данных

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	
8	21	
9	24	
10	27	

Обработка результатов эксперимента

1. Заполняют таблицу, где концентрацию кислоты вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{C_{\text{NaOH}} V_i}{V_a}$$

Таблица 1 – Изменение концентрации карбоновой кислоты в зависимости от продолжительности перемешивания

№ колбы	Время, мин.	V_{NaOH} , мл	C , моль/л
1	0		
2	3		
3	6		
4	9		
5	12		
6	15		
7	18		
8	21		
9	24		
10	27		

2. Строят зависимость концентрации раствора карбоновой кислоты от продолжительности перемешивания.

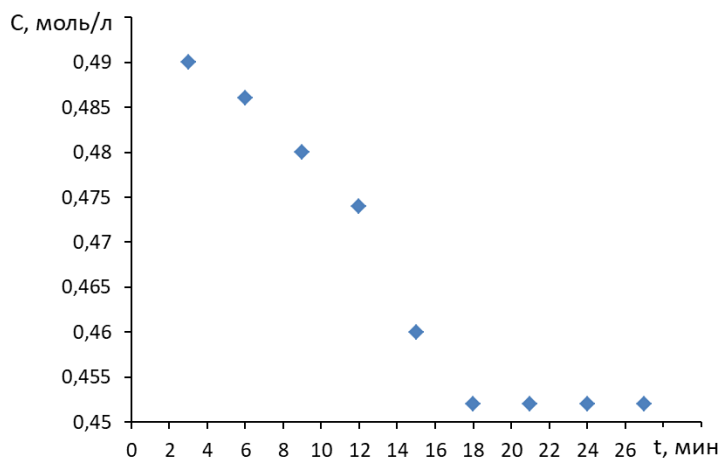


Рисунок 1 – Зависимость концентрации карбоновой кислоты от продолжительности перемешивания

3. Выявляют продолжительность контакта фаз.

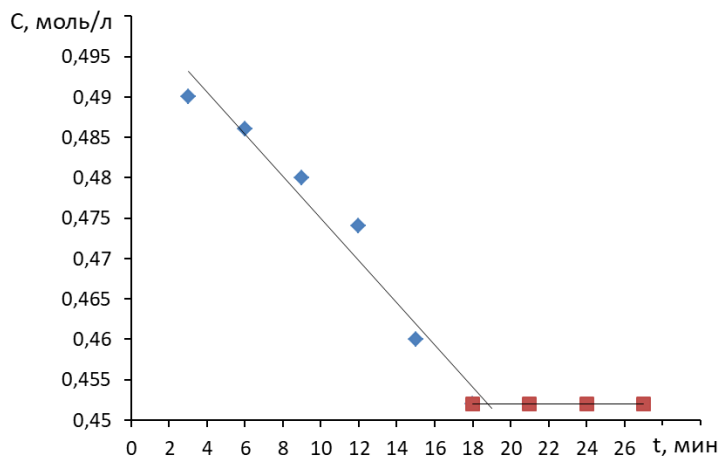


Рисунок 2 – Обработка зависимость концентрации от времени для установления продолжительности контакта фаз

Продолжительность контакта фаз в примере, показанном на рисунке, составила 19 мин.

3. Вычисляют величину статической обменной емкости сорбента:

$$\text{COE} = \frac{n_0 - n_\infty}{V_K} = \frac{C_0 V_0 - n_\infty}{V_K},$$

где V_K – объем катионита, м³; n_∞ – количество молей катионов металла, оставшихся в растворе на момент равновесия, $n_\infty = C_{10}(V_0 - 50)$.

4. Устанавливают лимитирующую стадию сорбции.

4.1. Выбирают диапазон данных от начала процесса до времени, соответствующему отсутствию зависимости концентрации от времени. В примере это временной интервал от 0 до 20 минут.

4.2. Заполняют таблицу

z номер пробы	t, МИН	C_z	n_t , МОЛЬ	$zV_{\text{пр}}$	C_t , МОЛЬ/Л	$-\ln(C_t/C_0)$	$\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$	\sqrt{t}
		C_0		–		-	-	-
1	2	C_1		10				
2	4	C_2		20				
3	6	C_3		30				
...				

где C_z – текущая концентрация катиона металла в растворе, моль/л; C_0 – исходная концентрация катиона металла в растворе, моль/л.

Концентрации C_0 и C_z вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_T V_T}{V_a},$$

где C_T – концентрация гидроксида натрия; V_T – эквивалентный объем гидроксида натрия, мл; V_a – объем пробы, взятый для анализа, мл, $V_a = 5$ мл.

C_t – текущая концентрация, приведенная к исходному объему, моль/л, которую вычисляют по формуле:

$$C_t = \frac{n_t}{V_0},$$

где n_t – количество вещества, оставшееся в растворе на текущий момент времени, n_t рассчитывается по формуле:

$$n_t = C_z (V_0 - zV_{\text{пр}}),$$

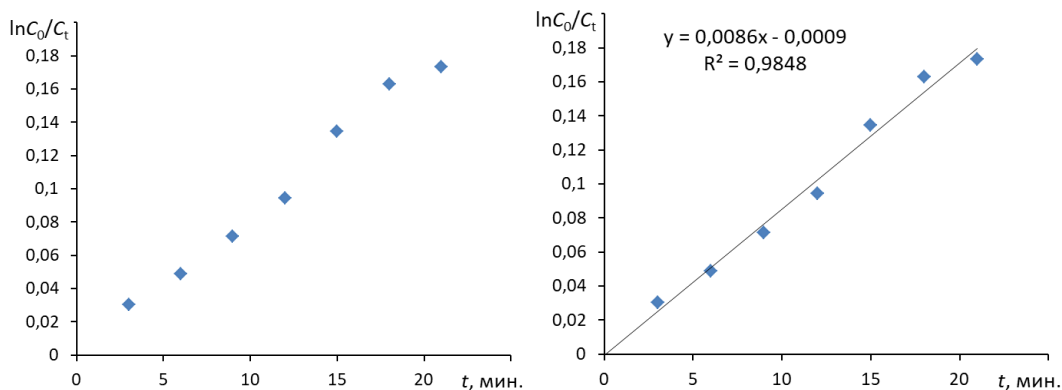
где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, отобранный для последующего определения концентрации, $V_{\text{пр}} = 5$ мл; z – номер пробы.

C_∞ – величина равновесной концентрации кислоты в растворе, которую вычисляют по формуле

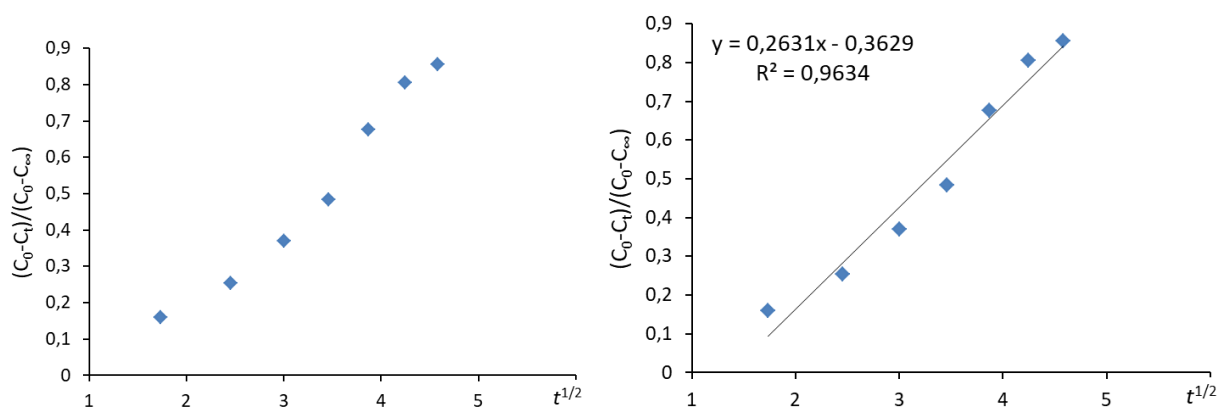
$$C_\infty = \frac{n_\infty}{V_0};$$

где $n_\infty = C_{10}(V_0 - 50)$

4.3. Построить зависимость $\ln(C_0/C_t)=f(t)$, провести для нее линию тренда (формат: линейная, показывать уравнение и величину достоверности аппроксимации R^2)



4.4. Построить зависимость $\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ от \sqrt{t} , провести для нее линию тренда (формат: линейная, показывать уравнение и величину достоверности аппроксимации R^2)



4.5. Сопоставить величины R^2 для зависимостей п.п. 4.3. и 4.4и выбрать вариант с R^2 более близким к 1 (в примере лимитирующей стадией является процесс внешней диффузии).

При линейной зависимости $\ln(C_0/C_t)=f(t)$ стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия в тонком слое раствора в непосредственной близости от зерна сорбента («пленочная кинетика» или внешнедиффузионная кинетика).

При линейной зависимости $\frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty}$ от \sqrt{t} стадией, определяющей скорость процесса, является диффузия в зерне сорбента («гелевая кинетика»).

4.6. Для выбранного варианта лимитирующей стадии, по значению углового коэффициента уравнения линии тренда определить величину константы скорости процесса.

Часть 2 Получение и анализ изотермы сорбции

Сущность метода

Для получения изотермы готовят серию растворов с различной концентрацией (от 4 до 10 штук) исследуемого вещества, отбирают одинаковые количества сорбента, сорбент переносят в емкости с растворами, помещают смеси на перемешивающее устройство и оставляют на определенное время. Продолжительность сорбции устанавливают заранее по результатам кинетического эксперимента. После сорбент отделяют от раствора, растворы анализируют. По результатам анализа строят изотерму сорбции в координатах $\Gamma = f(C)$. Изотерму обрабатывают и получают характеристики сорбента и/или сорбируемого вещества.

Цель работы

Построить изотерму адсорбции Ленгмюра, оценить удельную поверхность активированного угля.

Оборудование и реактивы

Перемешивающее устройство (шейкер); бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; мерный цилиндр объемом 50 мл – 1 шт.; мерная пипетка объемом 5 мл – 1 шт.; колбы круглые объемом 250 мл – 4 шт.; колбы конические объемом 250 мл – 6 шт.; стакан химический объемом 150 мл – 1 шт.; стакан химический объемом 50 мл – 1 шт.; стакан химический объемом 250 – 300 мл – 1 шт.; воронка химическая - 4 шт.; фильтр беззольный «белая лента» – 4 шт.; гидроксид натрия – 0,1 н. раствор; фенолфталеин; растворы карбоновых кислот (муравьиной, уксусной).

Выполнение работы

1. Для муравьиной и уксусной кислот приготовить 2 серии по 4 раствора в каждой путем последовательного разведения в 2 раза:

1.1. Отобрать пробу кислоты в химический стакан объемом 150 мл.

1.2. В круглые колбы № 2, № 3 и № 4 мерным цилиндром отобрать по 50 мл дистиллированной воды;

1.3. В колбы № 1 и № 2 при помощи мерного цилиндра поместить по 50 мл исходного раствора кислоты;

1.4. Из колбы № 2 при помощи мерного цилиндра 50 мл раствора перенести в колбу № 3 и перемешать.

1.5. Из колбы № 3 при помощи мерного цилиндра отобрать 50 мл раствора, перенести в колбу № 4, перемешать.

1.6. Из колбы № 4 мерным цилиндром отобрать 50 мл раствора и выбросить.

2. В каждую колбу с приготовленными растворами высыпать по навеске 3 г активированного угля.

3. Колбы поставить на перемешивающее устройство **на время, установленное в п. 1.1.**

4. Осторожно слить растворы через бумажный фильтр в конические колбы под теми же номерами, стараясь, чтобы основная масса угля осталась в круглой колбе.

5. Определить концентрацию кислоты в исходном C_0 и равновесных C^* растворах по следующей методике.

5.1. В 2 конические колбы мерной пипеткой объемом 5 мл отобрать по 5 мл пробы.

5.2. В каждую колбу добавить немного дистиллированной воды (до толщины слоя жидкости около 5 мм).

5.3. В каждую колбу прилить по 3-4 капели индикатора – фенолфталеина.

5.4. Отобрать раствор щелочи в химический стакан объемом 50 мл.

5.5. Из стакана раствор щелочи налить в бюретку.

5.6. Выпустить воздух из носика бюретки, для чего поднять носик бюретки, подставить стакан со щелочью и нажать на шарик.

5.7. Довести объем щелочи в бюретке до отметки «0».

5.8. Титровать одну из колб с пробой кислоты раствором гидроксидом натрия до перехода окраски фенолфталеина от бесцветной к малиновой, сохраняющейся при перемешивании в течение 30 с.

5.9. Полученное значение объема щелочи занести в таблицу 1 протокола лабораторной работы.

5.10. Довести объем щелочи в бюретке до отметки «0» и провести титрование пробы во второй конической колбе.

5.11. Полученное значение объема щелочи занести в таблицу 1 протокола лабораторной работы.

Содержание протокола лабораторной работы

Масса навески угля $g =$ _____ г

Концентрация раствора щелочи $C_{(\text{NaOH})} =$ _____ экв/л.

Слабый электролит (название и химическая формула).

Ориентировочная концентрация слабого электролита (указана на емкости с кислотой).

Объем аликвоты $V_a =$ _____ мл.

Таблица 1. Результаты анализа проб кислоты

№ пробы	Концентрация	V_a , мл	$V_{1(\text{NaOH})}$, мл	$V_{2(\text{NaOH})}$, мл	$V_{\text{cp}(\text{NaOH})}$, мл
<i>Муравьиная кислота</i>					
исходная	C_0	5			$V_0 =$ _____
1	C_0	5			$V_1 =$ _____
2	$C_0/2$	5			$V_2 =$ _____
3	$C_0/4$	5			$V_3 =$ _____
4	$C_0/8$	5			$V_4 =$ _____
<i>Уксусная кислота</i>					
исходная	C_0	5			$V_0 =$ _____
1	C_0	5			$V_1 =$ _____
2	$C_0/2$	5			$V_2 =$ _____
3	$C_0/4$	5			$V_3 =$ _____
4	$C_0/8$	5			$V_4 =$ _____

Обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать значение концентрации раствора кислоты, взятого на приготовление растворов и проведение адсорбции по формуле:

$$C_0 = \frac{C_{\text{NaOH}} V_0}{V_a},$$

где V_0 – средний объем гидроксида натрия, затраченный на титрование пробы исходной кислоты, мл, (см. табл. 1).

Полученное значение занести в строку 1 графы « C_0 » таблицы 2.

2. Вычислить концентрации растворов, полученных согласно п. 3 раздела «Выполнение работы» и занести их в строки 2-4 графы « C_0 » таблицы 2.

3. По результатам титрования проб после адсорбции вычислить значения равновесных концентраций кислоты по формуле

$$C_i^* = \frac{C_{\text{NaOH}} V_i}{V_a},$$

где V_i – средний объем гидроксида натрия, затраченный на титрование пробы кислоты после адсорбции, мл, (см. табл. 1).

Полученные значения занести в графу « C^* » таблицы 2.

4. Вычислить изменение концентрации кислоты в процессе адсорбции по формуле:

$$\Delta C = C_0 - C^*$$

5. Вычислить значения удельной адсорбции растворенного вещества Γ по формуле

$$\Gamma = \frac{\Delta C V}{m_s}$$

где V – объем кислоты, взятый на адсорбцию, л; m_s – навеска адсорбента (активированного угля), кг.

6. Заполнить таблицу 2.

Таблица 2. Данные для построения изотерм адсорбции

№	концентрация раствора, моль/л		ΔC , моль/л	Γ , моль/кг	C^*/Γ	$\lg C^*$	$\lg \Gamma$	$1/C^*$	$1/\Gamma$
	C_0	C^*							
1									
2									
3									
4									

7. Построить изотерму удельной адсорбции кислоты в координатах $\Gamma = f(C)$ (рис. 1).

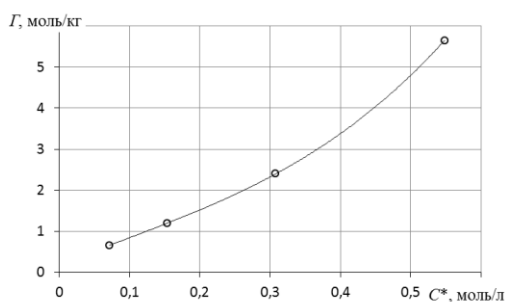


Рис. 1. Изотерма удельной адсорбции.

8. Построить график линейной формы изотермы адсорбции Ленгмюра в координатах $1/\Gamma = f(1/C)$ (рис. 2).

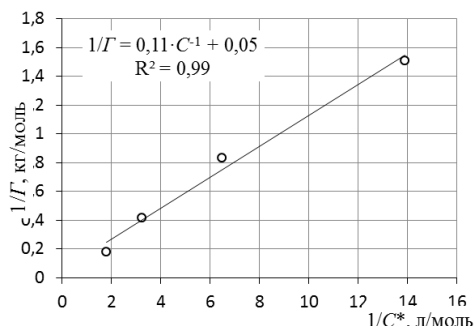


Рис. 2. Линейная форма уравнения адсорбции Ленгмюра в координатах $1/\Gamma = f(1/C)$.

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = 0,05; \quad \frac{1}{\Gamma_\infty K} = 0,11.$$

9. По уравнению линии тренда определить константы уравнения Ленгмюра Γ_∞ и K .

10. Оценить удельную поверхность активированного угля по уравнению

$$S_0 = \Gamma_{\infty} N_A S_M,$$

где N_A – число Авогадро; S_M – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата, равная для карбоновых кислот $20,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

11. Сопоставить значения величины предельной адсорбции для муравьиной и уксусной кислоты. Сделать вывод о влиянии дины углеводородного радикала на предельную адсорбцию.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод.

Модуль 4. Аналитический контроль веществ, сырья или готового продукта

Общая цель работы

Выполнить анализ смеси сильной и слабой кислот различными методами. Сопоставить результаты эксперимента. Установить метод, позволяющий наиболее точно определить концентрации обеих кислот в смеси.

А. Метод индикаторного титрования

Сущность метода

Методом индикаторного титрования определить концентрацию сильной и слабой кислоты в совместном присутствии мало реально. Обычно индикаторным титрованием определяют общее содержание обеих кислот.

Оборудование и реактивы

Штатив с лапкой, колбы конические объемом 100 мл – 2 шт.; пипетка мерная объемом 5 или 10 мл – 1 шт.; бюретка объемом 25 мл – 1 шт.; гидроксид натрия, раствор, фенолфталеин – раствор.

Выполнение работы

1. В 2 конические колбы пипеткой Мора отобрать аликвотные объемы 5 или 10 мл, добавить немного дистиллированной воды (до толщины слоя жидкости около 5 мм) и 2–3 капли индикатора – фенолфталеина.

2. Бюретку на 25 мл наполнить титрованным раствором едкого натра. Кончик бюретки должен быть заполнен раствором, а уровень жидкости доведен точно до нулевого деления. Затем медленно, по каплям, добавлять раствор щелочи из бюретки к аликвоте кислоты, непрерывно перемешивая раствор в конической колбе.

3. Эквивалентную точку определить по переходу окраски фенолфталеина от бесцветной к малиновой, сохраняющейся при перемешивании в течение 30 с.

4. Титрование повторить 2–3 раза, измеренные эквивалентные объемы щелочи усреднить.

Протокол лабораторной работы

1. Объем аликвоты, взятый для титрования, $V_a = \dots\dots\dots$, мл.

2. Концентрация раствора щелочи $C_{\text{NaOH}} = \dots\dots\dots$, экв/л.
3. Объем щелочи, пошедший на титрование пробы соляной кислоты:
 $V_{\text{NaOH}, 1} = \dots\dots\dots$, мл;
 $V_{\text{NaOH}, 2} = \dots\dots\dots$, мл;
 $V_{\text{NaOH}, \text{cp}} = \dots\dots\dots$, мл.

Обработка результатов эксперимента

Рассчитать концентрацию соляной кислоты по результатам титрования

$$C_{\text{HCl}}^{\text{пр}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH, cp}}}{V_a}$$

и определить отклонение от заданного значения концентрации соляной кислоты

$$\Delta = \frac{|C_{\text{HCl}}^{\text{пр}} - C_{\text{HCl}}^{\text{теор}}|}{C_{\text{HCl}}^{\text{теор}}} 100\% .$$

Б. Метод кондуктометрического титрования

Сущность метода

Определение основано на последовательном взаимодействии с NaOH сильных и слабых кислот. При титровании сначала нейтрализуется сильная кислота, электропроводность линейно понижается, что вызывается уменьшением концентрации H^+ . Затем титруется слабая кислота и электропроводность раствора несколько увеличивается за счет повышения концентрации растворимых солей. После второй точки эквивалентности рост электропроводности объясняется избытком NaOH и присутствием подвижных ионов OH^- .

Оборудование и реактивы

Кондуктометр; электрод для измерения электропроводности; магнитная мешалка; бюретка объемом 25 мл; мерная пипетка объемом 10 мл; химический стакан объемом от 200 до 250 мл; химический стакан объемом 50 или 100 мл; раствор гидроксида натрия концентрацией ___ экв/л; пробы для проведения анализа.

Выполнение работы

1. В химический стакан объемом 200 мл при помощи мерной пипетки вместимостью 10 мл отобрать пробу объемом 10 мл.
2. В бюретку залить раствор щелочи и «занулить» ее.
3. Стакан с пробой поставить на магнитную мешалку.
4. Поместить в стакан якорь для перемешивания.
5. Опустить в стакан с пробой электрод для измерения электропроводности. Электрод следует опустить максимально низко, однако он не должен мешать перемешиванию раствора.
6. Добавить в стакан с пробой дистиллированную воду в таком количестве, чтобы щель электрода была закрыта раствором.
7. Включить кондуктометр.
8. Запустить магнитную мешалку.
9. Значение электропроводности на экране прибора занести в таблицу 10 протокола лабораторной работы, отметив единицы измерения электропроводности.
10. Титровать пробу кислоты с шагом 1 мл. Значение электропроводности после добавления каждой порции титранта заносить в таблицу 10.

11. Титрант добавлять до получения перегиба зависимости $\chi = f(V_T)$.
12. После перегиба следует выполнить еще 5-7 измерений электропроводности.

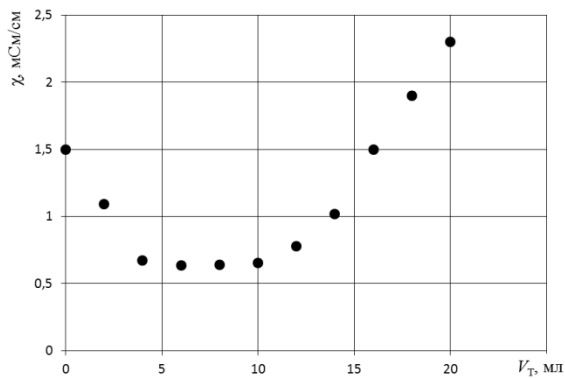
Протокол лабораторной работы

1. № задачи _____.
2. Объем пробы, взятый для титрования: $V_a =$ _____ мл.
3. Концентрация титранта $C_{\text{NaOH}} =$ _____ экв./л.
4. Данные для построения кривой кондуктометрического титрования

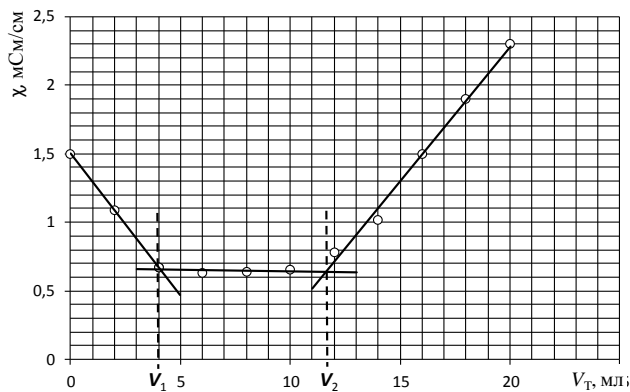
Объем титранта V , мл	χ , мСм/см	Объем титранта V , мл	χ , мСм/см
0		11	
1		12	
2		13	
3		14	
4		15	
5		16	
6		17	
7		18	
8		19	
9		20	
10			

Обработка экспериментальных данных

1. По данным таблицы 1 построить кривую кондуктометрического титрования.



2. Обработать графически кривую титрования



3. Рассчитать концентрацию соляной кислоты по формуле

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}}V_1}{V_a},$$

где V_1 – объем щелочи, соответствующий первой точке эквивалентности, мл; C_{NaOH} – концентрация раствора щелочи, экв./л; V_a – объем пробы слабого электролита, мл.

4. Рассчитать концентрацию уксусной кислоты по формуле

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{V_a},$$

где V_2 – объем щелочи, соответствующий второй точке эквивалентности, мл.

В. Метод потенциометрического титрования

Сущность метода

Вследствие протекания реакции нейтрализации $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. потенциал стеклянного электрода постепенно понижается. Как только все ионы H^+ окажутся связанными, наступает резкий скачок потенциала. При дальнейшем добавлении щелочи потенциал электрода меняется незначительно. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод.

Оборудование и реактивы

pH-метр; комбинированный электрод; магнитная мешалка; химический стакан объемом 200 мл; химический стакан объемом 50 мл; мерная пипетка объемом 10 мл; бюретка объемом 25 мл; раствор гидроксида натрия концентрацией 0,1 экв./л; проба для анализа (раствор азотной, серной или фосфорной кислоты).

Выполнение работы

1. В химический стакан объемом 200 мл мерной пипеткой объемом 10 мл отобрать 10 мл исследуемого раствора.
2. Долить дистиллированную воду до 1/3 объема стакана для титрования
3. Заполнить бюретку раствором щелочи и «занулить» ее.
4. Стакан с исследуемым раствором поместить на магнитную мешалку и расположить под бюреткой.
5. В стакан с титруемым раствором опустить якорь магнитной мешалки.
6. В стакан с пробой опустить измерительный электрод и закрепить его в лапке штатива.
7. Убедиться, что электрод не мешает движению якоря мешалки. При необходимости скорректировать его размещение по высоте.
8. Включить магнитную мешалку. Установить скорость вращения якоря, достаточную для перемешивания раствора. Максимальную скорость перемешивания устанавливать не нужно!
9. Включить иономер и записать показания «нулевой точки» в таблицу 19 протокола лабораторной работы.
10. Титровать пробу раствором щелочи с шагом 1 мл. После добавления каждой порции титранта значение ЭДС записывать в таблицу 19.
11. Титрование продолжать до получения постоянного значения э.д.с. при прибавлении очередной порции титранта (см. рис. 12).

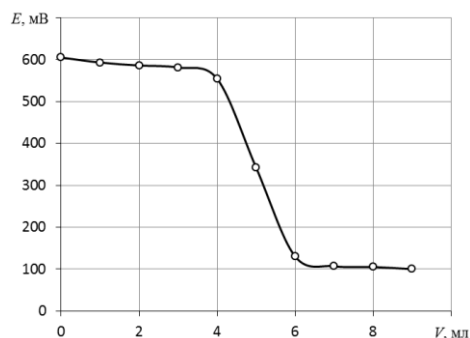
Протокол лабораторной работы

1. Объем пробы, взятый для титрования $V_a =$ _____ мл.
2. Концентрация раствора гидроксида натрия $C_T =$ _____ экв./л.
3. № задачи _____.
4. Зависимость э.д.с. от объема титранта

Объем титранта V , мл	E , мВ	Объем титранта V , мл	E , мВ
0		11	
1		12	
2		13	
3		14	
4		15	
5		16	
6		17	
7		18	
8		19	
9		20	
10			

Обработка экспериментальных данных

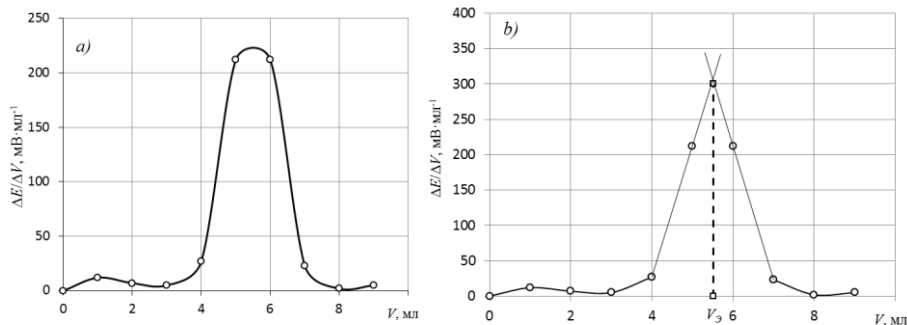
1. По данным таблицы 19 построить кривую потенциметрического титрования



2. Заполнить данных для построения дифференциальной кривой потенциметрического титрования

Объем титранта V , мл	E , мВ	$\Delta E/\Delta V$
0	E_0	-
1	E_1	$(\Delta E/\Delta V)_1 = E_0 - E_1$
2	E_2	$(\Delta E/\Delta V)_2 = E_1 - E_2$
3	E_3	$(\Delta E/\Delta V)_3 = E_3 - E_1$
...

3. По данным таблицы построить дифференциальную кривую потенциметрического титрования и определить точку эквивалентности.



4. Рассчитать концентрацию кислоты по формуле:

$$C_K = \frac{C_T \cdot V_3}{V_a},$$

где V_3 – объем NaOH в точке эквивалентности, мл; C_T – концентрация NaOH, экв./л; V_a – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Если на кривой титрования отмечается несколько скачков титрования, то для определения концентрации кислоты используют положение последнего максимума. По числу скачков титрования в этом случае определить основность кислоты.

Содержание отчета по лабораторной работе

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Ход эксперимента.
4. Экспериментальные данные (см. протокол к лабораторной работе).
5. Обработка экспериментальных данных.
6. Вывод, в котором отразить результаты анализа пробы различными методами и указать метод, применимый для анализа количества сильной и слабой кислот.

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической химии

Международная специальная краткосрочная программа
под эгидой Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании ЮНЕСКО

в рамках содействия экспорта образовательных услуг

**«Химический инжиниринг
в металлургии и химической технологии»**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

Руководитель программы: _____ д.т.н., Черемисина О.В.

Составитель: _____ д.т.н., Литвинова Т.Е.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2019

Введение

Самостоятельная работа направлена на углубление и закрепление знаний, полученных на лекциях, а также выработку навыков самостоятельного приобретения новых, дополнительных знаний, подготовку к предстоящим учебным занятиям и промежуточному контролю.

Самостоятельная работа – обязательная и неотъемлемая часть учебной работы студента, направленная на:

- систематизацию, закрепление, углубление и расширение полученных теоретических знаний и практических умений;
- формирование умений использовать различные информационные источники: нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развитие познавательных способностей, творческой инициативы, ответственности и организованности;
- развитие исследовательских умений.

Самостоятельная работа включает подготовку к лабораторным работам, подготовку к практическим занятиям и изучение дополнительных материалов. В методических указаниях описываются действия, которые необходимо выполнить студенту в рамках самостоятельной работы при подготовке к лабораторному практикуму.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

1. Тематика самостоятельной работы

Общие рекомендации

Тематика разделов дисциплины, рекомендуемая для закрепления пройденного материала, представлена теоретическими вопросами и задачами для самостоятельного решения. Задачи студенты решают частью на практических занятиях под руководством преподавателя, частью во внеаудиторное время. При затруднениях с решением задачи студент обращается за консультацией к преподавателю.

Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. При первом чтении следует стремиться к получению общего представления об излагаемых вопросах, а также отмечать трудные или неясные моменты. При повторном изучении темы необходимо освоить все теоретические положения и подходы к решению практических задач.

Для более эффективного запоминания и усвоения изучаемого материала, полезно иметь рабочую тетрадь (можно использовать лекционный конспект) и заносить в нее основные понятия, новые незнакомые термины и названия, математические зависимости и их выводы и т.п. Весьма целесообразно пытаться систематизировать учебный материал, проводить обобщение разнообразных фактов, сводить их в таблицы. Такая методика облегчает запоминание и уменьшает объем конспектируемого материала.

Изучая курс, полезно обращаться и к предметному указателю в конце книги и к глоссарию (словарю терминов). Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к промежуточной аттестации.

2. Теоретические вопросы для самостоятельной работы

1. Каков алгоритм расчета теплоемкости с применением уравнения Келли, если происходит изменение агрегатного состояния вещества или его кристаллической структуры?
2. Какие способы применяют для расчета среднего ионного коэффициента активности?
3. Какие процессы описывает уравнение Клаузиуса-Клапейрона?
4. Каким образом применяют уравнение Клаузиуса-Клапейрона к получению диаграмм состояния однокомпонентных систем?
5. Каким образом изменение объема при плавлении/кристаллизации вещества связано с зависимостью температуры указанного фазового перехода от величины внешнего давления?
7. При каких условиях, согласно правилу Юм-Розери, возможно образование твердого раствора замещения?
8. Как влияет образование твердого раствора замещения на кристаллическую структуру вещества?
9. Какую информацию получают при изучении диаграмм состояния унарных систем?
10. Какое уравнение описывает распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями?
11. Каким требованиям должен отвечать раствор, для того чтобы его можно было отнести к категории «идеальный раствор»?
12. Как влияет присутствие растворенного вещества на температуру кипения раствора?
13. Какую величину называют «относительная летучесть»?
14. Какой метод применяют для разделения компонентов жидкого раствора?
15. Какой метод позволяет разделить азеотропную смесь?
16. Какова особенность применения метода ректификации?
17. Какое аппаратное оснащение применяют при получении диаграммы состояния «жидкость-пар»?
18. Какие теоретические представления о равновесии в системе «жидкость-пар» составляют основу технологического процесса перегонки?
19. Какие теоретические представления о равновесии в системе «жидкость-пар» составляют основу технологического процесса ректификации?
20. Каким образом следует провести охлаждение системы с целью получения перлитной стали?
21. Каким образом на диаграммах состояния проявляется наличие полиморфного превращения одного из компонентов системы?
22. Каким образом на диаграммах состояния проявляется наличие полиморфного превращения какого-либо химического соединения?
23. Каким образом в технологиях применяют эффект расслаивания двух жидких фаз?
24. Каким образом диаграммы состояния конденсированных систем применяют для выделения чистых веществ?
25. Какова схема расчета влияния гидролиза на растворимость осадка?

26. Какова схема расчета влияния комплексообразования на растворимость осадка?

27. Какова схема расчета влияния одноименного иона на растворимость осадка с учетом не идеальности раствора?

28. Какие уравнения составляют систему расчета ионно-молекулярного состава раствора гидролизующейся соли?

29. Каков алгоритм действий для увеличения выхода целевого продукта в разветвленной реакции?

30. Какие параметры системы следует изменить для увеличения выхода целевого продукта реакции, если константа скорости реакции образования побочного вещества меньше, чем для целевого продукта?

3. Темы практических занятий

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика практических занятий (семинаров)	Трудоемкость в ак. часах
1	Модуль 1. Химический инжиниринг процессов и систем металлургического производства	Практическое занятие «Использование термодинамического моделирования при описании химико-металлургических систем»	2
		Практическое занятие «Диаграммы состояния ж-т и ж-ж: применение при формировании технических решений»	2
2	Модуль 2. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий	Практическое занятие «Химическая конверсия как способ расширения ассортимента продукции»	2
		Практическое занятие «Диаграммы состояния многокомпонентных систем»	2
	ИТОГО		8

4. Подготовка к лабораторным работам

Основная цель лабораторных занятий – связать теоретические знания с практической деятельностью.

Рекомендуется следующий порядок выполнения работ. В начале семестра группа студентов делится на команды по числу выполняемых в семестре лабораторных работ (используют подход «работа в группе»). График выполнения бригадами лабораторных работ студенты получают у преподавателя или могут ознакомиться с ним на доске объявлений кафедры. Возможен индивидуальный подход. В этом случае студент получает от преподавателя персональное задание на выполнение лабораторного практикума. Тематика лабораторных работ приведена в таблице

Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными. При подготовке к лабораторным работам необходимо ознакомиться с методическими указаниями к лабораторному практикуму и уяснить:

- цель работы;
- содержание работы;
- правила техники безопасности;
- порядок выполнения работы;
- результаты, которые должны быть получены в процессе выполнения работы;

требования к отчету по работе.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных. Образец протокола по каждой лабораторной работе приведен в **Учебно-методических разработках для проведения лабораторных занятий**.

После получения допуска студенты приступают к выполнению экспериментов. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

Рекомендации к оформлению отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе вместе с протоколом сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе и должен содержать следующие части:

- = название работы;
- = цель работы;
- = оборудование и используемые реактивы;
- = описание сущности работы и хода эксперимента;
- = экспериментальные данные;
- = обработка экспериментальных данных;
- = выводы.

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического и практического материала по защищаемой лабораторной работе.

5. Тематика задач для самостоятельного решения

№	Тема
1.	Расчет термодинамических параметров химических реакций
2.	Расчет константы равновесия при заданной температуре
3.	Расчет равновесного состояния химической реакции
4.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ
5.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое

Расчет термодинамических параметров химических реакций

Краткие теоретические сведения

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы при условии, что давление и объем в течение всего процесса остаются постоянными, а температура начала и конца процесса одинакова.

Из закона Гесса следует уравнение расчета теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \sum \nu_k \Delta_f H_{T,k}^{\circ} - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^{\circ},$$

где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. $\Delta_f H_T^{\circ}$ – тепловой эффект образования вещества, приведенный к стандартным условиям при температуре T .

За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом « $^{\circ}$ ». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для этого следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции нужно учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах нужно использовать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют – стандартные теплоты образования соединений.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT,$$

Под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается уравнением:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c' T^{-2},$$

Коэффициенты a, b, c, c' определяются из эксперимента или на основании молекулярно-статистических расчетов и приводятся в справочной литературе. $\Delta_r a$, $\Delta_r b$ и $\Delta_r c'$ (или $\Delta_r c$ для органических соединений) вычисляются по закону Гесса.

Для определения направления протекания процесса пользуются величиной энергии Гиббса ΔG . Энергия Гиббса складывается из изменения энтальпии процесса и так называемого энтропийного фактора:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$$

где ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то считается, что процесс термодинамически возможен.

Для изолированных систем энтропия является одним из критериев возможности протекания процесса.

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции применим закон Гесса:

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \sum \nu_k S_{T,k}^{\circ} - \sum \nu_i S_{T,i}^{\circ},$$

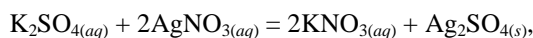
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T° – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \Delta_r S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT.$$

Примеры решения задач

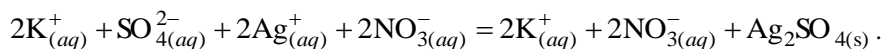
Пример 1. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



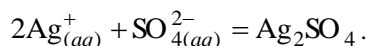
протекающей в водном растворе, при 298 К.

Решение. Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют.

1. Составить полное ионное уравнение для этой реакции, учитывая, что хлорид серебра относится к малорастворимым соединениям (осадок):



2. Сократив одинаковые компоненты по обе стороны уравнения, получить сокращенное ионное уравнение:



3. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$Ag_2SO_{4(s)}$	$Ag_{(aq)}^{+}$	$SO_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль			

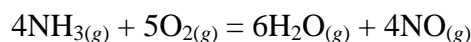
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^{\circ} &= \Delta_f H_{298}^{\circ}(Ag_2SO_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^{\circ}(Ag_{(aq)}^{+}) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(SO_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

5. Составить уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполнить необходимые вычисления

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^{\circ} &= \Delta_f G_{298}^{\circ}(Ag_2SO_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^{\circ}(Ag_{(aq)}^{+}) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(SO_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}(\text{g}))] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [6 \cdot (-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4 \cdot (-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

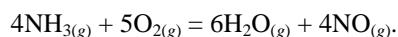
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^\circ &= [6S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4S_{298}^\circ(\text{NO}(\text{g}))] - [4S_{298}^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) + 5S_{298}^\circ(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая разность в размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ = -902,06 - 298 \cdot 179,04 \cdot 10^{-3} = -955,41 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Вычислить изменение энергии Гиббса при 850 К для реакции



Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\begin{aligned}\Delta_r a &= [6a(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4a(\text{NO}(\text{g}))] - [4a(\text{NH}_3(\text{g})) + 5a(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r b &= [6b(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4b(\text{NO}(\text{g}))] - [4b(\text{NH}_3(\text{g})) + 5b(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r c'_{298} &= [6c'(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4c'(\text{NO}(\text{g}))] - [4c'(\text{NH}_3(\text{g})) + 5c'(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [(6 \cdot 0,33 + 4 \cdot (-0,59)) - (4 \cdot (-1,67) + 5 \cdot (-3,77))] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82 \cdot (850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (850^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -896,96 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \cdot \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} \cdot (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{850}^0 = \Delta_r H_{850}^0 - T \Delta_r S_{850}^0 = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль}.$$

Задачи для решения

Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции в водном растворе

Реакции надо уравнивать (окислительно-восстановительные реакции надо опознать и применить метод полу-реакций).

№	Схема реакции
1.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
2.	$\text{Br}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{KBr} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{Br}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^0 = -2,59 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^0 = -41,48 \text{ кДж/моль}$ для $\text{CrO}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^0 = -620,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^0 = -612,10 \text{ кДж/моль}$
3.	$\text{C} (\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
4.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ при 25°C для $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^0 = -1277,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^0 = -1143,0 \text{ кДж/моль}$
5.	$\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) = \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{NaCl} (\text{aq})$
6.	$\text{Cd} (\text{тв.}) + \text{CuSO}_4 (\text{aq}) = \text{CdSO}_4 (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{тв.})$
7.	$\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$: $\Delta_f H_{298}^0 = -362,5 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_f G_{298}^0 = -263,0 \text{ кДж/моль}$
8.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{HMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
9.	$\text{Hg} (\text{ж}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
10.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq})$

Вычислить энергию Гиббса реакции при заданной температуре

№	Уравнение реакции	T, °C
11.	$2\text{CO}_{(r)} + \text{SO}_{2(r)} = \text{S}_{2(r)} + 2\text{CO}_{2(r)}$	850
12.	$2\text{NaHCO}_{3(\text{ТВ.})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{ТВ.})} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)}$	900
13.	$2\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{3(r)} = \text{O}_{2(r)} + \text{N}_2\text{O}_{5(r)}$	800
14.	$4\text{H}_2\text{S}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)} = 3\text{S}_{2(r)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	850
15.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	700
16.	$4\text{CO}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)} = \text{S}_{2(r)} + 4\text{CO}_{2(r)}$	850
17.	$\text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = \text{CS}_{2(r)} + 4\text{H}_2_{(r)}$	850
18.	$\text{CH}_{4(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = \text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	850
19.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2_{(r)}$	850
20.	$\text{CuS}_{(\text{ТВ.})} + \text{O}_{2(r)} = \text{Cu}_{(r)} + \text{SO}_{2(r)}$	800

Расчет константы равновесия при заданной температуре

Краткие теоретические сведения

Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре, если известны константы равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции с применением интегральной формы уравнения изобары химической реакции

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Уравнение изобары применимо для узкого температурного интервала и широко применяется для оценки констант гидролиза или диссоциации при нагревании растворов, а также для расчета изменения произведения растворимости в зависимости от температуры раствора.

Для расчета константы равновесия при заданной температуре в достаточно широком температурном интервале применяют метод Темкина-Шварцмана или метод приведенных энергий Гиббса. По методу Темкина-Шварцмана вычисляют энергию Гиббса при заданной температуре по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2})$$

В этой формуле M_0 , M_1 , M_{-2} – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры.

После расчета энергии Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$$

Поэтому следует обратить внимание на размерность!!! Энергия Гиббса должна быть выражена в Дж/моль!

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^0}{T} \right)$$

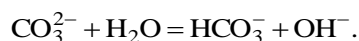
Значения $\Delta_f H_0^\circ$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

Примеры решения задач

Применение уравнения изобары

Пример 4. Вычислить значение константы гидролиза карбоната натрия по первой ступени при 25 и 90°C.

Решение. 1. Составить ионное уравнение первой ступени гидролиза карбонат-иона



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{OH}_{(aq)}^-$	$\text{HS}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}_{(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль				

3. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции гидролиза при 25°C

$$\Delta_{h_1} G_{298}^\circ = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] =$$

$$= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль}.$$

4. Вычислить значение константы гидролиза карбонат-иона по первой ступени при 25°C

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^\circ}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45;$$

$$K_{h_1}^{298} = e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4}.$$

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\Delta_{h_1} H_{298}^\circ = [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] =$$

$$= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль}.$$

6. По уравнению изобары химической реакции вычислить константу гидролиза при 90°C

$$\ln K_{h_1}^{363} = \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_{h_1} H_{298}^\circ}{R} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -5,49;$$

$$K_{h_1}^{363} = e^{\ln K_{h_1}^{363}} = e^{-5,49} = 4,13 \cdot 10^{-3}.$$

Метод Темкина-Шварцмана

Пример 5. Вычислить энергию Гиббса реакции $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ при 850 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	NH ₃ (г)	O ₂ (г)	H ₂ O(г)	NO(г)
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c' \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 298 К и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}_{(г)})] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3_{(г)}) + 5\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2_{(г)})] =$$

$$= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.}$$

3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = [6S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4S_{298}^\circ(\text{NO}_{(г)})] - [4S_{298}^\circ(\text{NH}_3_{(г)}) + 5S_{298}^\circ(\text{O}_2_{(г)})] =$$

$$= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

4. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4a(\text{NO}_{(г)})] - [4a(\text{NH}_3_{(г)}) + 5a(\text{O}_2_{(г)})] =$$

$$= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4b(\text{NO}_{(г)})] - [4b(\text{NH}_3_{(г)}) + 5b(\text{O}_2_{(г)})] =$$

$$= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4c'(\text{NO}_{(г)})] - [4c'(\text{NH}_3_{(г)}) + 5c'(\text{O}_2_{(г)})] =$$

$$= [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - [4(-1,67) + 5(-3,77)]] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. В таблице 45 краткого справочника физико-химических величин находят значения интегралов M_0 , M_1 и M_2 при температуре 800 К и 900 К. Величины для 850 К находят как среднее арифметическое для значений температуры 800 и 900 К.

T , К	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
850	0,3979	0,1793		0,2376

6. Подставить данные в расчетную формулу:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2}) :$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{850}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2}) = \\ &= -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 = \\ &= -1060730 \text{ Дж/моль} = -1060,73 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

7. Вычислить константу равновесия по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}} ; K_{850} = e^{-\frac{\Delta_r G_{850}^0}{850R}} = \exp\left(-\frac{-1060,73 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 850}\right) = e^{150} = 1,5 \cdot 10^{65}$$

Метод приведенных энергий Гиббса

Пример 6. Вычислить энергию Гиббса реакции $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ при 850 К.

Решение. Для вычисления константы равновесия методом приведенных энергий Гиббса следует воспользоваться данными таблицы 50 краткого справочника физико-химических величин.

Данная таблица содержит данные по приведенным энергиям Гиббса (Φ_T) и изменениям энтальпии образования при 0 К, которые необходимы для данного расчета.

Значения приведенных энергий Гиббса рассчитаны для определенных температур. Для температуры 850 К берется среднее арифметическое между данными для температуры 800 и 900 К.

таблица справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль	-39,22	0	-238,91	90,15
$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж/моль·К				
800 К	194,46	205,16	188,84	210,07
900 К	199,25	208,75	192,9	213,70
850 К	196,86	206,96	190,87	211,90

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 0 К и произвести необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^0 &= [6\Delta_f H_0^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4\Delta_f H_0^0(\text{NO}(\text{g}))] - [4\Delta_f H_0^0(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_f H_0^0(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -107286 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2. Составить уравнение для расчета приведенной энергии Гиббса реакции при 850 К и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) = [6(-\Phi_T(\text{H}_2\text{O}_{(g)})) + 4(-\Phi_T(\text{NO}_{(g)}))] - [4 \cdot (-\Phi_T(\text{NH}_3_{(g)})) + 5 \cdot (-\Phi_T(\text{O}_2_{(g)}))] =$$

$$= [6 \cdot (-190,87) + 4 \cdot (-211,90)] - [4 \cdot (-196,86) + 5 \cdot (-206,96)] = -170,58 \text{ Дж/моль К.}$$

Вычислить значение логарифма константы равновесия по формуле:

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^\circ}{H} \right) = -\frac{1}{8,314} \left(-170,58 + \frac{-915980}{850} \right) = 150,20$$

$$K = e^{\ln K_T} = e^{150,20} = 1,71 \cdot 10^{65}$$

Задачи для решения

Вычислить константу равновесия реакции, протекающей в водном растворе при 25°C и заданной температуре.

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^\circ; \Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль
21.	(CH ₃ COO) ₂ Ba	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,5$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,2$
22.	Ag ₂ CO ₃	растворимость	80	См. краткий справочник
23.	NH ₄ NO ₃	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,2$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,0$
24.	Hg ₂ CrO ₄	растворимость	90	См. краткий справочник
25.	Na ₃ PO ₄	гидролиз	70	См. краткий справочник
26.	CaCO ₃	растворимость	60	См. краткий справочник
27.	Na ₂ HPO ₃	гидролиз	90	См. краткий справочник
28.	CaSO ₄	растворимость	70	См. краткий справочник
29.	FeCl ₃	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -229,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$
30.	PbCl ₂	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$

Вычислить константу равновесия реакции при заданной температуре методом Темкина-Шварцмана и по методу приведенных энергий Гиббса

№	Реакция	Температура, °C
31.	2HBr _(г) = H _{2(г)} + Br _{2(г)}	827
32.	CO _{2(г)} + 4H _{2(г)} = CH _{4(г)} + 2H _{2O(г)}	402
33.	2HCl _(г) = Cl _{2(г)} + H _{2(г)}	1227
34.	2N _{2(г)} + O _{2(г)} = 2N _{2O(г)}	1227
35.	N _{2(г)} + O _{2(г)} = 2NO _(г)	1127
36.	4HCl _(г) + O _{2(г)} = 2H _{2O(г)} + 2Cl _{2(г)}	430
37.	CO _(г) + 3H _{2(г)} = CH _{4(г)} + H _{2O(г)}	427
38.	2H _{2S(г)} = 2H _{2(г)} + S _{2(г)}	727

№	Реакция	Температура, °С
39.	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$	527
40.	$2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	1327

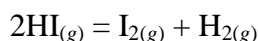
Расчет состава равновесной газовой смеси

Краткие теоретические сведения

Для определения состава системы при установившемся равновесии, а следовательно, и выхода продукта реакции необходимо знать константу равновесия и состав исходной смеси.

Примеры решения задач

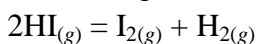
Пример 7. Определить степень диссоциации иодоводорода на водород и иод



при температуре 693 К и давлении 1 атм., если константа равновесия реакции в данных условиях равна 0,02.

Обозначим степень диссоциации иодоводорода через α .

1. Баланс реакции:



Вещество	HI	I ₂	H ₂
Было:	n	0	0
Реакция:	$-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
Итого:	$n-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$

Пусть до начала реакции в системе было n моль HI.

Тогда на момент равновесия прореагировало $n\alpha$ моль этого вещества.

Согласно уравнению реакции, из 2 моль HI образуется по 1 моль H₂ и I₂.

Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает $n\alpha$ моль HI, то образуется по $\frac{n\alpha}{2}$ моль H₂ и I₂.

2. Определить равновесные мольные доли компонентов системы по формуле:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – количество вещества отдельного компонента системы; $\sum n_i$ – суммарное количество вещества всех компонентов системы,

$$\sum n_i = n_{\text{HI}} + n_{\text{I}_2} + n_{\text{H}_2} = n - n\alpha + \frac{n\alpha}{2} + \frac{n\alpha}{2} = n.$$

$$x_{\text{HI}} = \frac{n_{\text{HI}}}{\sum n_i} = \frac{n - n\alpha}{n} = 1 - \alpha;$$

$$x_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2};$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_{\Sigma},$$

где P_{Σ} – общее давление в системе, атм.

$$p_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} P_{\Sigma} = (1 - \alpha) P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{I}_2} = x_{\text{I}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2},$$

и подставить в полученное уравнение определенные в п. 3 парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{2} P_{\Sigma} \cdot \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}}{(1 - \alpha)^2 P_{\Sigma}^2},$$

упростить полученное уравнение:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} = 0,02$$

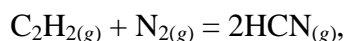
и решить его относительно α :

$$\alpha^2 = 0,02 \cdot 4(1 - \alpha)^2 = 0,08(1 - 2\alpha + \alpha^2) = 0,08 - 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \alpha^2 - 0,08 + 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 1,08\alpha^2 + 0,16\alpha - 0,08 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,21.$$

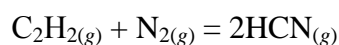
Пример 8. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



если процесс проводили при температуре 1500 К и давлении 1 атм. Константа равновесия реакции в данных условиях составляет $1,05 \cdot 10^{-1}$. Для проведения реакции было взято 1 моль ацетилена и 1 моль азота.

Решение. Обозначим степень превращения реакции через α .

1. Составить баланс реакции:



Вещество	C_2H_2	N_2	HCN
Было:	1	1	0
Реакция:	$-\alpha$	$-\alpha$	2α
Итого:	$1-\alpha$	$1-\alpha$	2α

2. Определить равновесные молярные доли компонентов системы:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – количество вещества отдельного компонента системы; $\sum n_i$ – суммарное количество вещества всех компонентов системы:

$$\sum n_i = n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{HCN}} = 1 - \alpha + 1 - \alpha + 2\alpha = 2;$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{HCN}} = \frac{n_{\text{HCN}}}{\sum n_i} = \frac{2\alpha}{2} = \alpha.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_{\Sigma},$$

где P_{Σ} – общее давление в системе, атм.

$$p_{\text{C}_2\text{H}_2} = x_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\Sigma} = \frac{1 - \alpha}{2} P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_{\Sigma} = \frac{1 - \alpha}{2} P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{HCN}} = x_{\text{HCN}} P_{\Sigma} = \alpha P_{\Sigma}.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода,

$$K_p = \frac{p_{\text{HCN}}^2}{p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{N}_2}},$$

подставить в полученное уравнение определенные в п.3 парциальные давления компонентов,

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P_{\Sigma}^2}{(1 - \alpha)^2 P_{\Sigma}^2} = \frac{4\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 1,05 \cdot 10^{-1}$$

и решить его относительно α :

$$4\alpha^2 = 0,105 \cdot (1 - \alpha)^2 = 0,105(1 - 2\alpha + \alpha^2) \Rightarrow \alpha = 0,14.$$

5. Вычислить равновесный состав системы:

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1 - \alpha}{2} = \frac{1 - 0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1 - \alpha}{2} = \frac{1 - 0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{HCN}} = \alpha = 0,14.$$

6. Выполнить проверку: сумма мольных долей компонентов системы должна быть равна единице.

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{HCN}} = 0,43 + 0,43 + 0,14 = 1.$$

Задачи для решения

Задачи на расчет степени превращения вещества

41. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$, если при температуре 50 °С и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,44.

42. При 2400 К для реакции $2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$ $\lg K_p = -2,41$. При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 507 гПа?

43. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % согласно уравнению $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$. Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50%.

44. Определить степень диссоциации фосгена по реакции $\text{COCl}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$, если при температуре 600 °С и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 5,8.

45. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 527 °С и давлении 0,5 атм. константа равновесия равна 0,042.

46. При 494 °С и 990 гПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет 56,5 %. Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна 80 %.

47. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$ при температуре 50 °С и давлении 34800 Па, если константа равновесия равна 0,4.

48. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 230 °С и давлении $8,104 \cdot 10^5$ Па, если константа равновесия равна 3,00.

49. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 600 °С составит 10 %, если константа равновесия равна 5,8.

50. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 27 °С составит 40 %, если константа равновесия равна 0,042.

Задачи на расчет равновесного состава газовой смеси

51. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции $\text{N}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{NO}(\text{r})$ при 2400 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

52. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль SO_2 и 2 моль Cl_2 по реакции $\text{SO}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{r})$ при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

53. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции $\text{C}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r})$, протекающей при температуре 1000 °С и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.

54. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{r}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{r}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$, протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

55. Для реакции $\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$, протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и H_2O должна содержать исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля CO_2 составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.

56. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции $2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$, протекающей при температуре $444\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.

57. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при $660\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю CO 20 %.

58. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{CH}_4_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_2_{(г)}$, протекающей при температуре 1100 К и давлении 1 атм., если для реакции взято по 1 моль исходных веществ, а объемная доля водорода в равновесной смеси составила 72 %.

59. Рассчитать константу равновесия реакции $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$, протекающей при температуре $480\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль O_2 , а степень превращения HCl составила 76,0 %.

60. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры $1400\text{ }^\circ\text{C}$ для проведения реакции $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.

Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ

Краткие теоретические сведения

Общая информация

Неконденсированные системы изучают с помощью как изобарических сечений диаграмм их состояния (в координатах температура и состав), так и изотермических сечений в координатах давление -состав.

В уравнении, определяющем число степеней свободы системы по правилу фаз Гиббса, число внешних переменных уменьшается до единицы

$$S = K - F + 1.$$

Максимальное число фаз, находящихся в равновесии в таких системах, не превышает трех, системы с двумя фазами имеют одну степень свободы, а с одной - две степени свободы.

Типовые диаграммы состояния

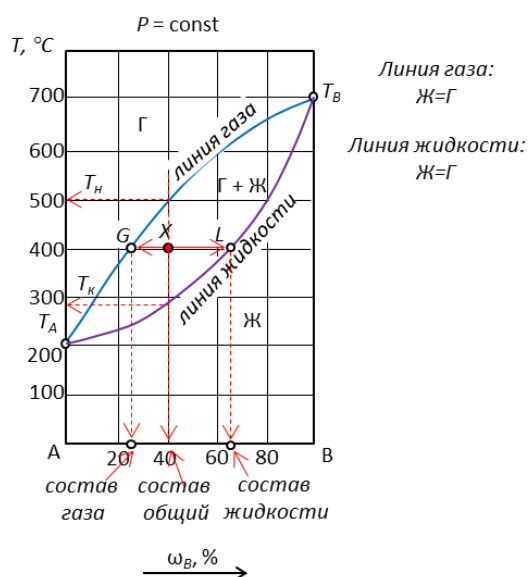


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа

Свойства систем, заданных фигуративными точками

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						T_H	T_K	
X	40	2	Ж	65	37,5	500	290	2-2+1=1
			Г	25	62,5			

$$\omega_{Ж} = \frac{|XG|}{|LG|} \cdot 100\% = \frac{40-25}{65-25} \cdot 100 = 37,5\%; \quad \omega_{Г} = \frac{|LX|}{|LG|} \cdot 100\% = \frac{65-40}{65-25} \cdot 100 = 62,5\%$$

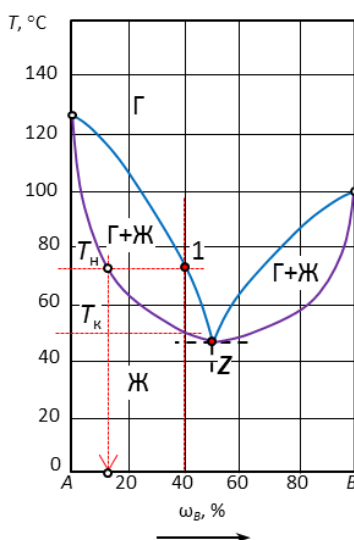


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						T_H	T_K	
1	40	2	Ж	12	Ж=Г	72	50	2-2+1=1
			Г	40				

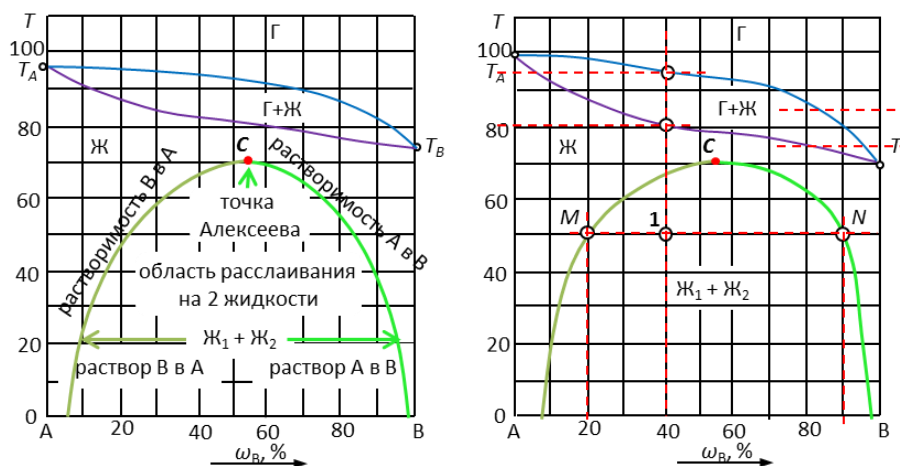


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимости жидкостей

Точка	Исходный состав системы, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						T _H	T _K	
1	40	2	Ж ₁	20	75	95	80	2-2+1=1
			Ж ₂	90	25			

$$\omega_{Ж_1} = \frac{|1M|}{|NM|} \cdot 100\% = \frac{40-20}{90-20} \cdot 100 = 75\%; \quad \omega_{Ж_2} = \frac{|N1|}{|NM|} \cdot 100\% = \frac{90-40}{90-20} \cdot 100 = 25\%$$

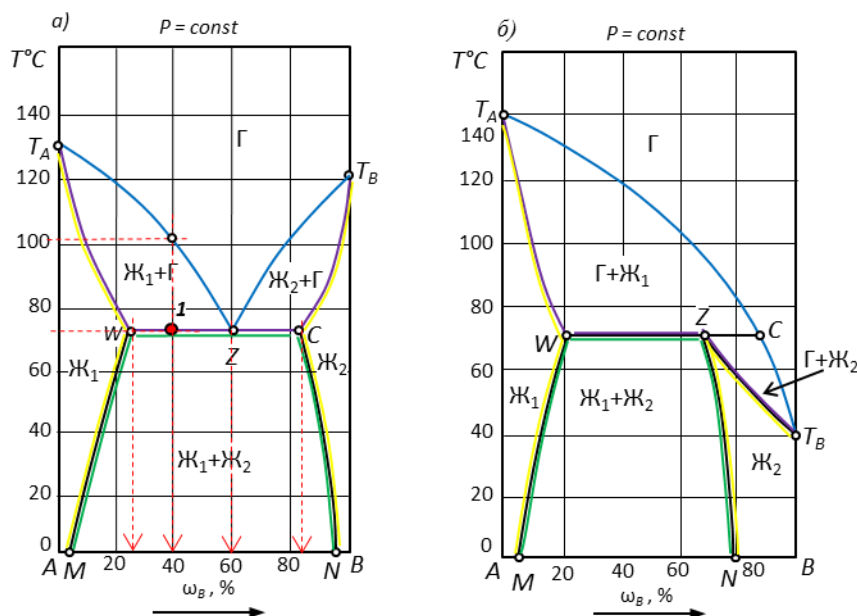


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

Точка	Исходный состав системы, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Φ+1
						T _H	T _K	
1	40	3	Ж ₁	25	Ж ₁ =Ж ₂ =Г	101	72	2-3+1=0
			Г	60				
			Ж ₂	82				

6.6.1.3. Порядок рассмотрения диаграммы

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы.
3. Отметить линию газа, линию жидкости, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях.
4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы.
6. Описать значимые точки диаграммы (точки кипения компонентов, точки азеотропа, точки Алексева): указать температуру, состав, уравнение равновесия.
7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

Точка	Исходный состав, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						T_H	T_K	

Примеры решения задач

Пример 9. Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка M), заполнить таблицу.

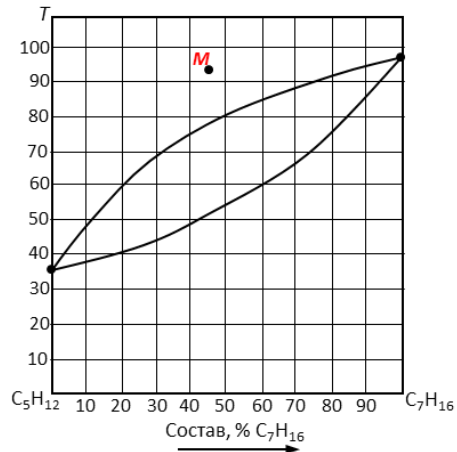


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гектан.

Решение. 1. Пронумеровать поля диаграммы (обычно – римскими цифрами).

2. Дать наименование полей диаграммы. Поле I – газ (пар); поле II – пар + жидкость; поле III – жидкость.

3. Дать характеристику диаграммы. Двухкомпонентная неконденсированная система с неограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

4. Путь конденсации системы – вертикальная пунктирная линия вниз от точки M (рис. 6), на которой отмечены фигуративные точки M' , M'' , M''' , соответствующие началу процесса (M'), образованию двухфазной системы (M'') и окончанию конденсации (M''').

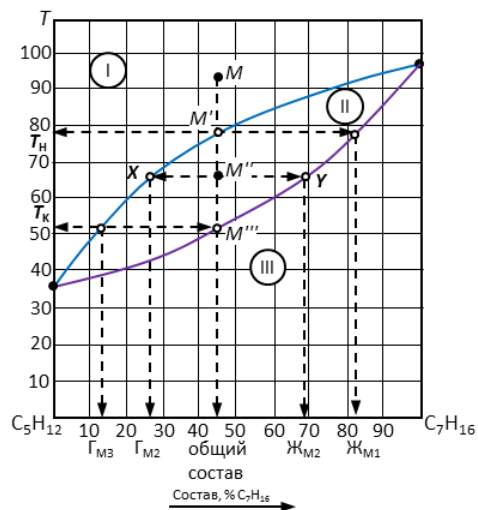


Рис. 6. Решение примера 1.

5. Таблица

Точка	Исходный состав в системе, % В	Кол-во фаз в точке	Наим. фаз	Состав каждой фазы, % В	Относит. кол-во фаз, %	Температура конденсации		С
						ТН	ТК	
<i>M</i>	45	1	Г	45	100	78	51	2
<i>M'</i>	45	2	Г	45	Г=Ж	78	51	1
			Ж	82				
<i>M''</i>	45	2	Г	27	55	78	51	1
			Ж	69	45			
<i>M'''</i>	45	2	Г	13	Г=Ж	78	51	1
			Ж	45				

5. Определить состав системы в точке *M*, для чего следует опустить перпендикуляр от точки *M* на ось составов. Состав точки *M* – 45 % гептана C_7H_{16} – компонента *B*. Он же будет общим составом системы для всех остальных точек. Точка *M* находится в поле I, следовательно, число фаз – 1 шт. Наименование фазы – пар; состав совпадает с общим составом системы.

6. Температуру начала конденсации определить по месту пересечения перпендикуляра из точки *M* и линии газа (граничной линии между полем Iи II) – точка *M'*. От точки *M'* провести горизонталь на ось температур. Температура начала конденсации равна 78°C. Она остается одинаковой для всех рассматриваемых точек.

7. Определить число степеней свободы в точке *M*:

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2.$$

8. Определить фазовый состав в точке *M'*. Точка *M'* находится на линии конденсации, следовательно, количество фаз – 2 шт.: газ и жидкость.

9. Определить состав жидкости в точке *M'*, для чего от этой точки провести ноду до пересечения с линией жидкости (или линией испарения) и от точки пересечения опустить перпендикуляр на ось составов (позиция $Ж_{M'}$ на рис. 6). Состав жидкости – 82 % C_7H_{16} .

10. Определить относительное количество фаз в точке *M'*: так как *M'* находится на линии равновесия между двумя фазами, то относительное их количество не определяется. В такой ситуации следует записать уравнение равновесия. В данном случае – Ж = Г.

11. Определить число степеней свободы в точке *M'*:

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

12. Определить фазовый состав точки *M''*, которая находится в поле II, следовательно, число фаз – 2 шт.: жидкость и газ.

13. Определить состав жидкости и газа в точке *M''*: провести ноду до пересечения с линией испарения (точка *X*) с одной стороны и с линией конденсации (точка *Y*) с другой стороны. От точек пересечения опустить перпендикуляры на ось составов. Перпендикуляр от линии конденсации определяет состав газа (27 % гептана – точка $Г_{M''}$ на рис. 6), от линии испарения – состав жидкой фазы (69 % гептана – точка $Ж_{M''}$ на рис. 6).

14. Определить относительное количество фаз в точке *M''*. В соответствии с правилом рычага

$$\omega_{\text{ж}} = \frac{|XM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 45\%; \quad \omega_{\text{г}} = \frac{|YM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 55\%.$$

15. Определить число степеней свободы в точке M'' :

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

16. Температуру завершения процесса конденсации определить по месту пересечения перпендикуляра из точки M с линией испарения – точка M'' . От точки M'' провести горизонталь на ось температур. Температура завершения конденсации равна 51°C . Она остается одинаковой для всех рассматриваемых точек.

17. Определить фазовый состав в точке M'' . Точка M'' находится на линии испарения, следовательно, количество фаз – 2 шт.: газ и жидкость.

18. Определить состав пара в точке M'' , для этого от этой точки провести ноду до пересечения с линией конденсации и от этой точки опустить перпендикуляр на ось составов (позиция $\Gamma_{M''}$ на рис. 6). Состав пара – 13 % C_7H_{16} .

19. Определить относительное количество фаз в точке M'' : так как M'' находится на линии равновесия между двумя фазами, то относительное их количество не определяется. В такой ситуации следует записать уравнение равновесия. В данном случае – $\text{Ж} = \text{Г}$.

20. Определить число степеней свободы в точке M'' :

$$F = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Пример 10. Обозначить поля диаграммы (рис. 7), дать характеристику компонентов системы. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 25 % анилина при охлаждении ее от 170 до 60°C с интервалом 40°C . Нанести на диаграмму соответствующие фигуративные точки систем и фаз, заполнить таблицу.

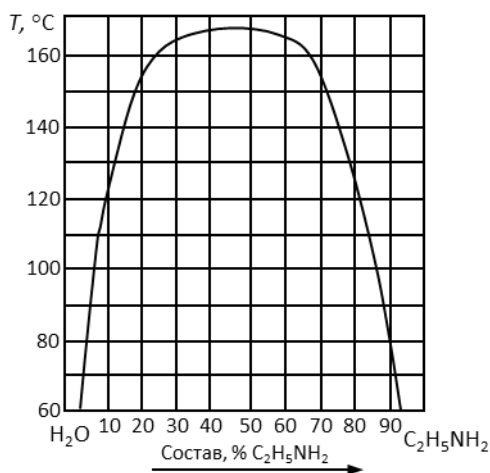


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

Решение. 1. Пронумеровать поля диаграммы (обычно – римскими цифрами).

2. Дать наименование полей диаграммы: поле I – жидкость (пар); поле II – область расслоения двух жидкостей.

3. Дать характеристику диаграммы: двухкомпонентная неконденсированная система с ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе.

4. Отметить исследуемый состав системы, соответствующий содержанию анилина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 25 % и отметить фигуративные точки N , N' , N'' , соответствующие заданному температурному интервалу.

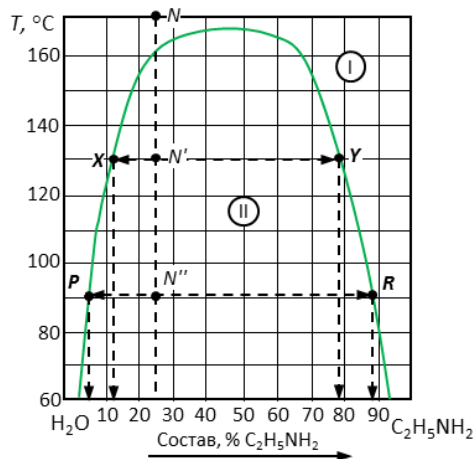


Рис. 8. Решение примера 2.

5. Определить фазовый состав в каждой точке. Точка N принадлежит к полю I, следовательно, количество фаз – 1 шт. – жидкость, содержащая 25 % анилина. Точки N' и N'' принадлежат полю II, где происходит расслаивание системы на две жидкости разного состава, следовательно, количество фаз – 2 шт. Состав жидкостей зависит от температуры.

6. Определить состав расслаивающихся жидкостей в точках N' и N'' , как показано на рис. 8 и зафиксировано в табл. 2. При этом следует учитывать, что жидкость 1 представляет насыщенный раствор анилина в воде, а жидкость 2 – раствор воды в анилине. Соответственно точки X и P отображают состав $Ж_1$, а точки Y и R – состав жидкости 2.

7. Пользуясь правилом рычага, определить относительное количество каждой фазы.

Для точки N' :

$$\omega_{ж_1} = \frac{|N'Y|}{|XY|} \cdot 100\% = 80\%; \quad \omega_{ж_2} = \frac{|N'X|}{|XY|} \cdot 100\% = 20\%.$$

Для точки N'' :

$$\omega_{ж_1} = \frac{|N''P|}{|PR|} \cdot 100\% = 75\%; \quad \omega_{ж_2} = \frac{|N''R|}{|PR|} \cdot 100\% = 25\%.$$

Точка	Исходный состав системы, % В	Количество фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное количество фаз, %
N	25	1	Ж	25	100
N'	25	2	$Ж_1$	12	20
			$Ж_2$	78	80
N''	25	2	$Ж_1$	5	25
			$Ж_2$	88	75

Задачи для решения

Обозначить поля диаграммы, дать характеристику компонентов системы, заполнить таблицу и т.д. см. пример 9 или пример 10.

61. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 20 %, рис. 9.

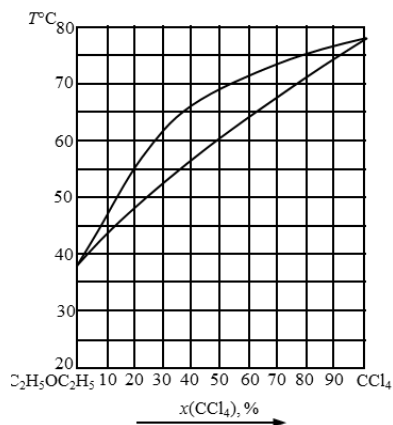


Рис. 9. Система диэтиловый эфир-четырёххлористый углерод.

62. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 15 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

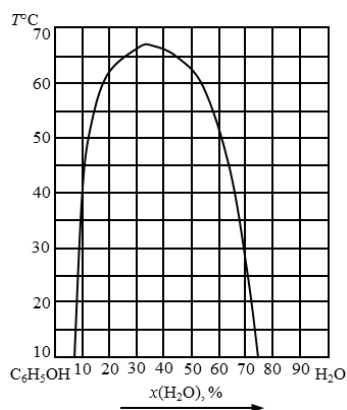


Рис. 10. Система фенол-вода.

63. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 20 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

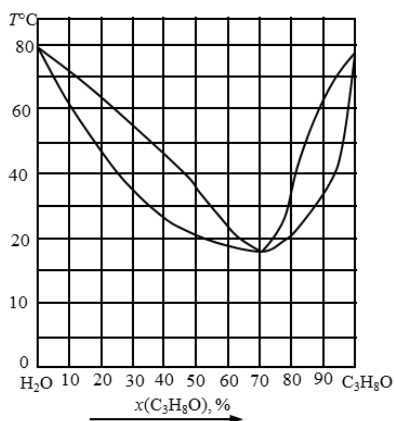


Рис. 11. Система вода – пропанол.

64. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 30 % кислоты (рис. 12).

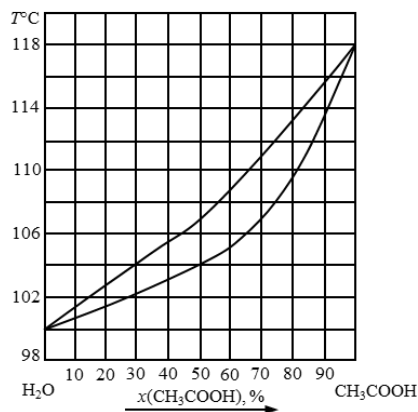


Рис. 12. Диаграмма состояния системы вода – уксусная кислота.

65. Перечертить диаграмму состояния неконденсированной системы (рис. 13), обозначить ее поля. Определить состав азеотропной жидкости. Описать последовательность процессов, происходящих при испарении раствора, содержащего 15 % HNO_3 . Заполнить таблицу 1. Можно ли методом перегонки этого раствора получить чистую азотную кислоту?

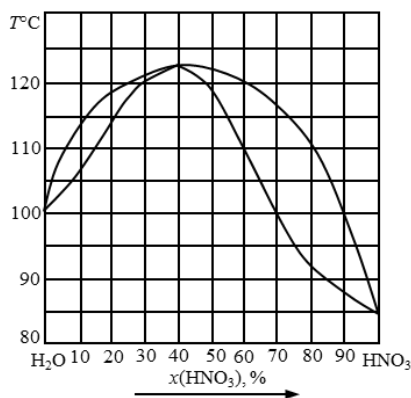


Рис. 13. Диаграмма состояния системы вода – азотная кислота.

66. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 20 % анилина (рис. 14) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

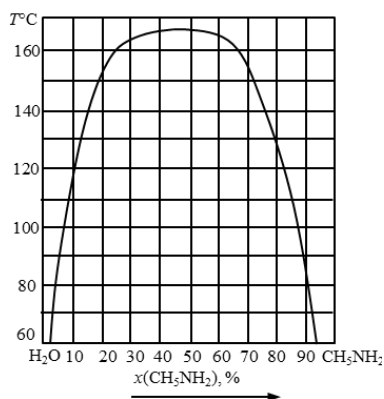


Рис. 14. Диаграмма состояния системы вода – анилин.

67. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 40 % воды (рис. 15) при охлаждении от 220 до 40°C с интервалом 40°C.

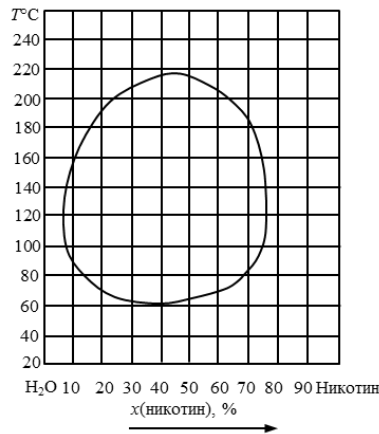


Рис. 15 Диаграмма состояния никотин-вода.

Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое

Краткие теоретические сведения

Общая информация

Диаграммы состояния конденсированных систем описывают межфазные равновесия а) между жидкостью и твердым веществом – процессы плавления, растворения, кристаллизации, образования или разрушения химических соединений; б) между разными твердыми фазами - процессы изменения кристаллической структуры вещества или полиморфные превращения, образования твердых растворов. Уравнение правила фаз Гиббса записывается в следующем виде:

$$S = K - F + 1,$$

где S – число степеней свободы; K – число компонентов; F – количество фаз.

Диаграммы состояния конденсированных систем обычно изображаются в изобарических координатах. По оси абсцисс указан состав системы в мольных или массовых долях (процентах) по компоненту B . По осям ординат указана шкала температур. По линиям A и B показаны температурные точки, характерные для чистых веществ: температуры плавления и полиморфных превращений.

Порядок рассмотрения диаграммы

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы. При наличии химических соединений вывести их формулу.
3. Отметить линию ликвидуса, линию солидуса, линии растворимости компонентов; написать равновесия на линиях. Составить равновесия на линиях эвтектики и перитектики.
4. Обозначить поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
5. Указать фазовый состав полей диаграммы. Начинать следует с определения полей, содержащих одну фазу. Поля, содержащие две фазы находятся обычно между однофазными элементами диаграммы.
6. Описать значимые точки диаграммы (точки плавления компонентов, точки эвтектик, точки перитектик, точки полиморфных превращений и др.): указать температуру, состав, уравнение равновесия.
7. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками и заполнить таблицу

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное кол-во фаз, %	Температура кристаллизации		Число степеней свободы
						T_H	T_K	

Типовые диаграммы состояния

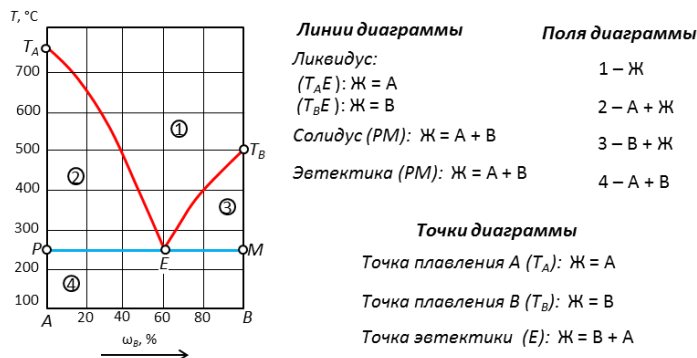


Рис. 16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с одной точкой эвтектики.

Общая характеристика диаграммы. Есть: неограниченная растворимость компонентов в жидкой фазе. Нет: химических соединений, твердых растворов, полиморфных превращений.

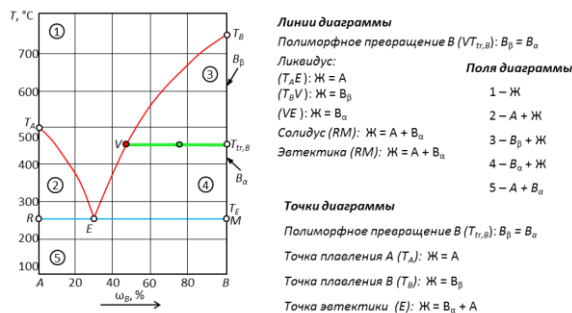


Рис. 17. Диаграмма с полиморфным превращением компонента B

Наличие полиморфного превращения обозначается горизонтальной линией ($V T_{tr,B}$). Начало линии идет от того вещества, которое меняет кристаллическую решетку (от вещества B). Выше линии превращения – одна кристаллическая модификация, ниже – другая.

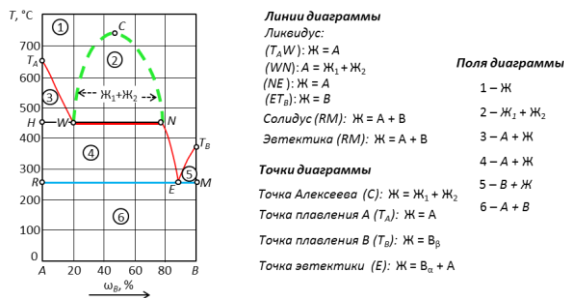


Рис. 18. Диаграмма с ограниченной растворимостью жидкостей

Наличие области ограниченной растворимости жидкостей и их расслаивания на две фазы обозначают пунктирной линией, расположенной выше ликвидуса. Изотерма

(WN)показывает начало расслаивания при нагревании системы. Точка Алексеева (С) показывает условия, при которых существует одна жидкая фаза.

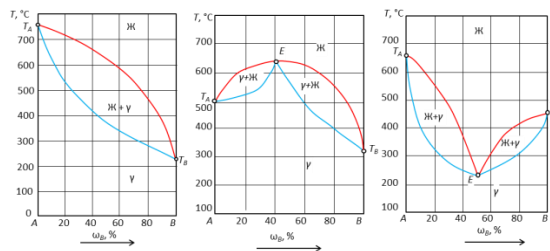


Рис. 19. Диаграммы состояния с твердыми растворами замещения.

Диаграммы просты. Состоят из линий ликвидуса и солидуса. Могут иметь экстремальные точки, а могут и не иметь.

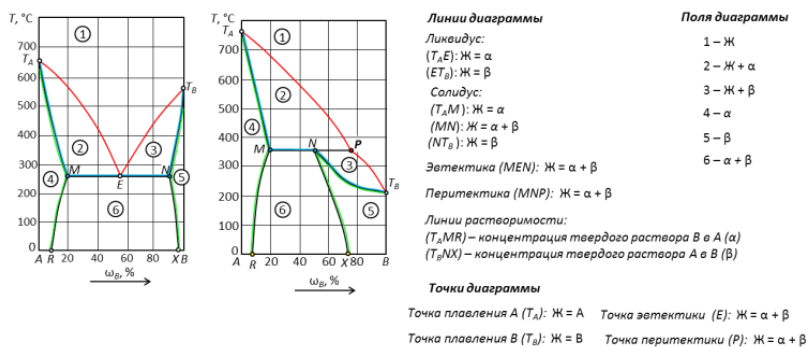


Рис. 20. Диаграммы с твердыми растворами внедрения.

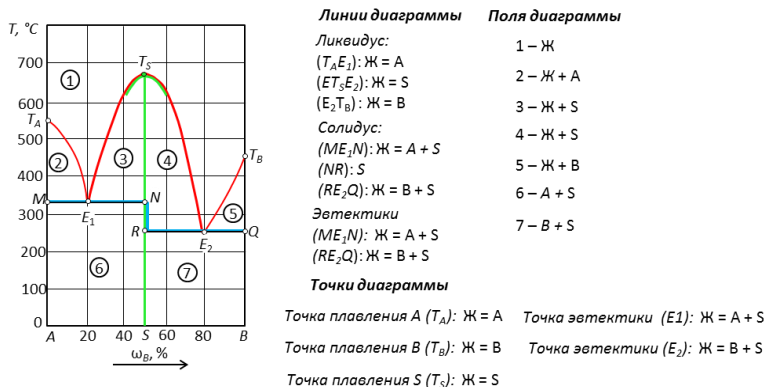


Рис. 21. Диаграмма с химическим соединением постоянного состава, которое плавится без разложения (конгруэнтно).

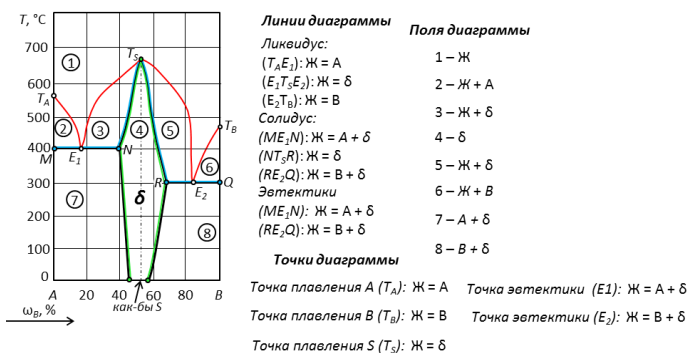


Рис. 22. Диаграмма с дальтонидами, который плавится без разложения

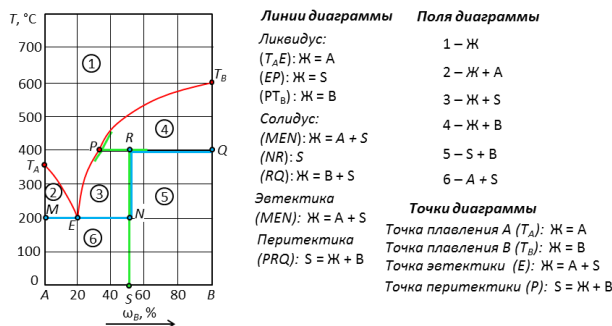


Рис. 23. Химическое соединение постоянного состава, которое плавится с разложением.

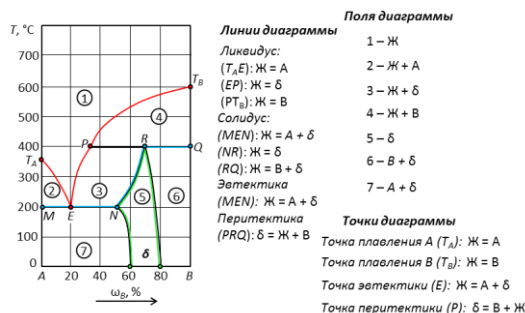


Рис. 24. Химическое соединение переменного состава, которое плавится с разложением. Обозначается на диаграммах как область состава δ , ограниченная линией перитектики.

Примеры решения задач

Пример 11. Прочтеть диаграмму состояния системы «медь – магний».

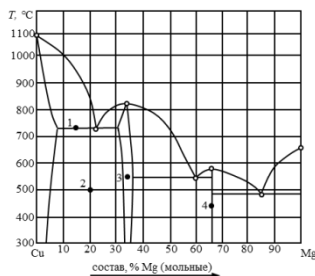


Рис. 16. Диаграмма состояния медь-магний.

Решение. 1. Дать общую характеристику диаграммы состояния.

Температура плавления (кристаллизации) чистой меди $T_{Cu} = 1083^\circ C$, а магния $T_{Mg} = 650^\circ C$. В расплавленном состоянии эти металлы неограниченно растворимы и образуют одну жидкую фазу. Магний кристаллизуется из двухкомпонентного расплава в чистом виде, а медь – в виде твердого раствора α , область существования которого ограничена пределами от 0 до 5 % Mg и в котором «хозяином» кристаллической решетки является медь. Кристаллические модификации компонентов не меняются.

Медь и магний образуют два химических соединения, плавящиеся без разложения (конгруэнтно). Первое из них содержит от 30 до 37 % магния, плавится при температуре $819^\circ C$. Второе химическое соединение S_2 плавится при $568^\circ C$, имеет постоянный стехиометрический состав, содержит 65 % Mg.

Вывод формул химических соединений. Точке плавления соединения S_1 (δ) отвечает мольная доля магния 34 %. Допускают, что количество вещества химического соеди-

нения один моль, тогда $n_{\text{Mg}} = 0,34$ моль, $n_{\text{Cu}} = 0,66$ моль. $n_{\text{Mg}} : n_{\text{Cu}} = 0,34 : 0,66 = 1 : 1,94$, следовательно, формула химического соединения S_1 (δ) – Cu_2Mg .

Точке плавления соединения S_2 отвечает мольная доля магния 66 %. Допускают, что $n_{S_2} = 1$ моль, тогда $n_{\text{Mg}} = 0,66$ моль, $n_{\text{Cu}} = 0,34$ моль. $n_{\text{Mg}} : n_{\text{Cu}} = 0,66 : 0,34 = 1,94 : 1$ – Mg_2Cu .

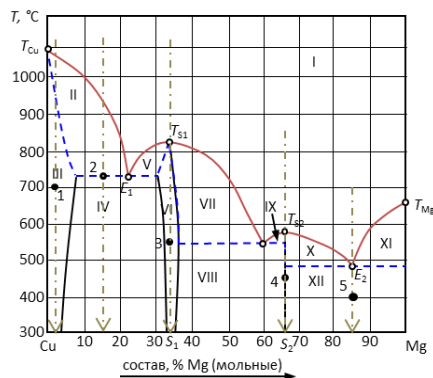


Рис. 17. Решение примера 1.

2. Пронумеровать поля диаграммы и дать их наименование.

I – расплав (Ж); II – Ж + α ; III – твердый раствор внедрения магния в меди (α); IV – α + δ ; V – δ + Ж; VI – δ ; VII – δ + Ж; VIII – δ + S_2 ; IX – Ж + S_2 ; X – Ж + S_2 ; XI – Ж + Mg; XII – Mg + S_2 .

3.

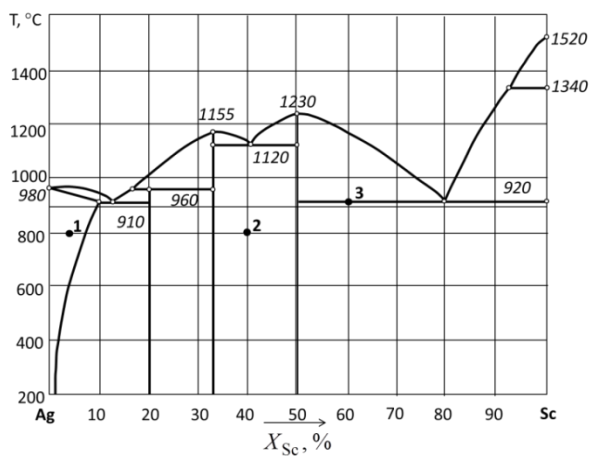
№	Состав, % В	Кол-во фаз	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %В	Относит. кол-во каждой фазы, %	Т крист.		F
						T_H	T_K	
1	3	1	α	3	100	1090	95 0	2-1+1=2
2	15	3	α	8	Ж= δ = α	930	73 0	2-3+1=0
			Ж	21				
			δ	30				
3	33	1	δ	33	100	820	82 0	2-1+1=2
4	65	1	S_2	65	100	580	58 0	2-1+1=2
5	85	2	S_2	65	43	490	49 0	2-2+1=1
			Mg	100	57			

Расчет точки 5

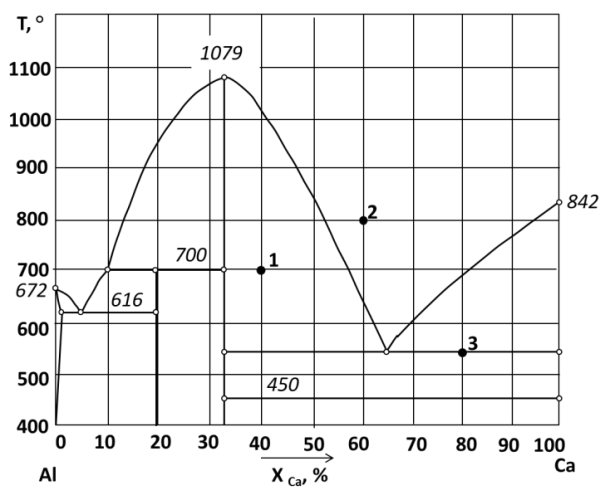
$$\omega_{S_2} = \frac{100-85}{100-65} \cdot 100\% = 43\%; \quad \omega_{\text{Mg}} = \frac{85-65}{100-65} \cdot 100\% = 57\%$$

Задачи для решения

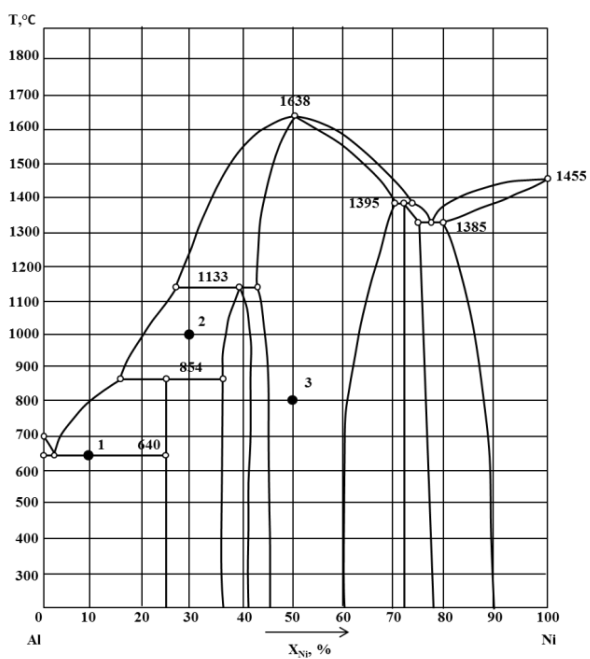
1.



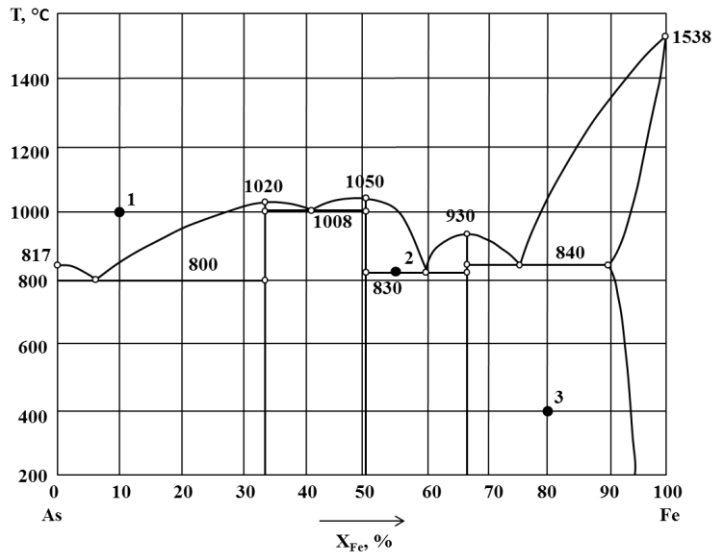
2.



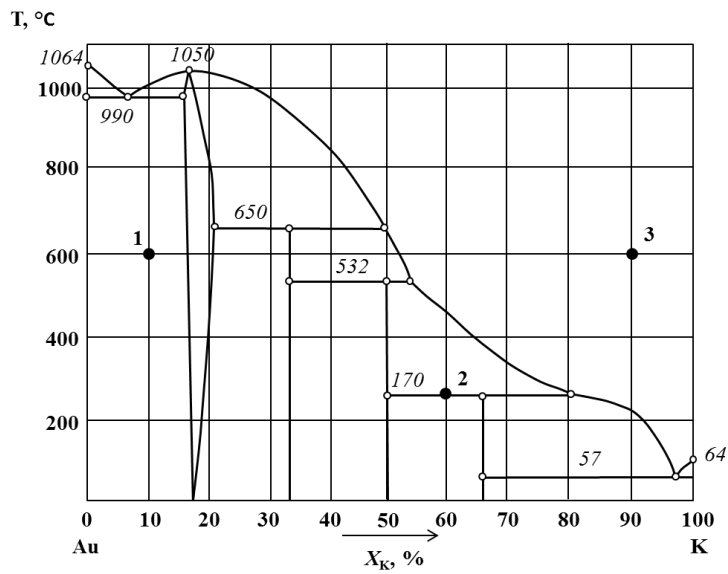
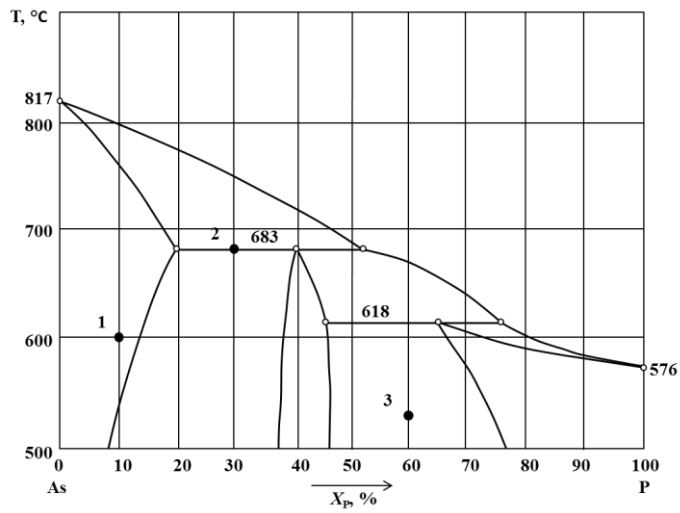
3.



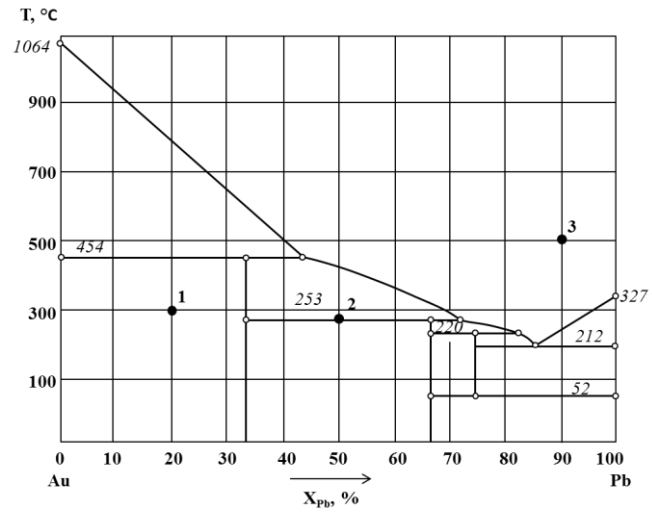
4.



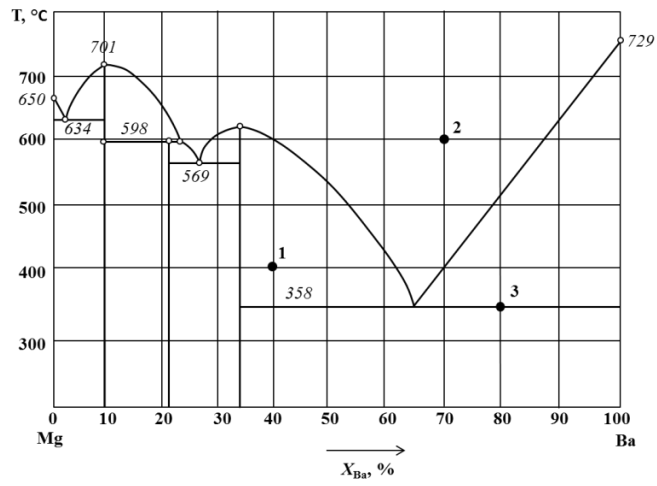
5.



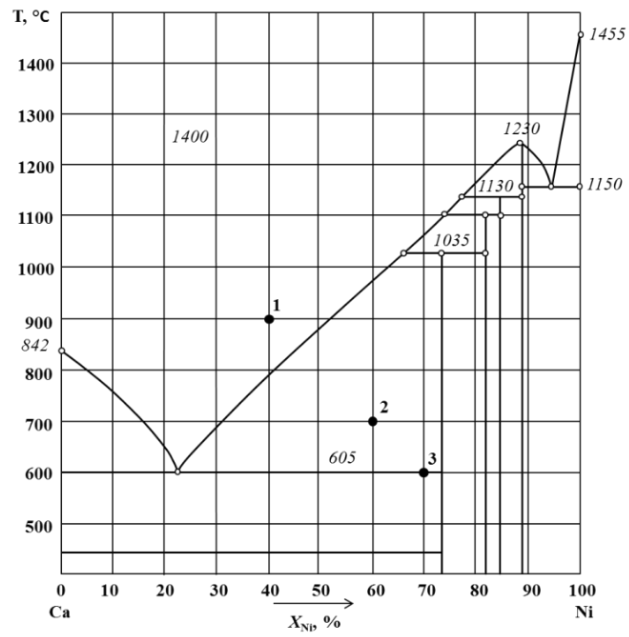
6.



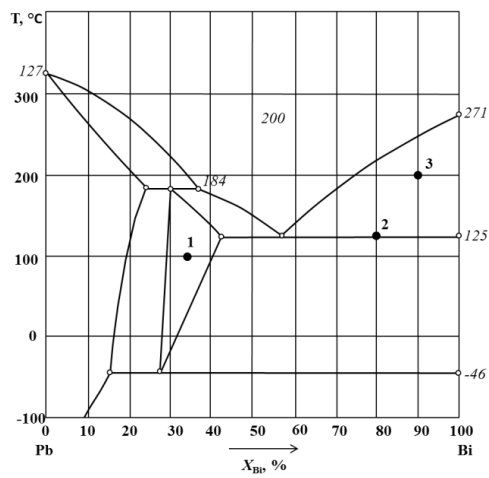
7.



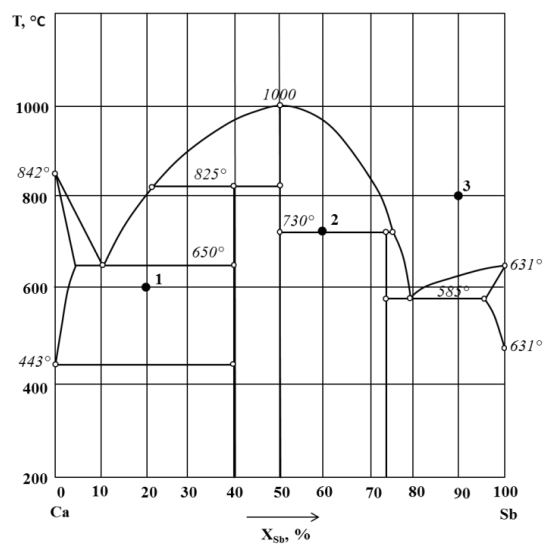
8.



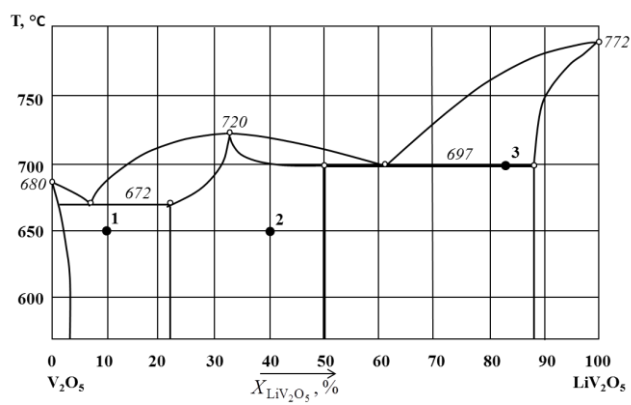
9.



10.



11.



Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое

Краткие теоретические сведения

Общие сведения

Состав трехкомпонентных систем, т.е. концентрация компонентов, графически изображается на плоскости. С этой целью обычно используют равносторонний треугольник, называемый концентрационным. В вершины треугольника проецируются точки плавления компонентов.

На стороны треугольника проецируются все геометрические элементы бинарных систем. На этих линиях стрелками указывают направление падения температуры, а числами - температуры, отвечающие точкам двойных эвтектик.

На внутреннюю плоскость треугольника проецируются все геометрические элементы диаграммы состояния трехкомпонентной системы. На проекциях всех линий стрелками указывают направление падения температуры, а числами - температуры, соответствующие точкам безвариантных равновесий в системе и точкам плавления химических соединений.

Состав системы определяют следующим образом. Выбирают точку внутри треугольника (точка P). Проводят через эту точку две прямые, параллельные двум сторонам треугольника, например, (mn) и (kl) . Линия (mn) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины «А», следовательно, она определяет концентрацию компонента А – точка пересечения со стороной AC или AB . Линия (kl) проходит через стороны треугольника, идущие от вершины «С», следовательно, она определяет концентрацию компонента С – точка пересечения со стороной CA или CB . Содержание третьего компонента можно определить по разности или провести еще одну линию, параллельную стороне AC – линия (rt) , пересекающая стороны треугольника, идущие из вершины В – она будет определять концентрацию компонента В в точке пересечения со стороной BA или BC .

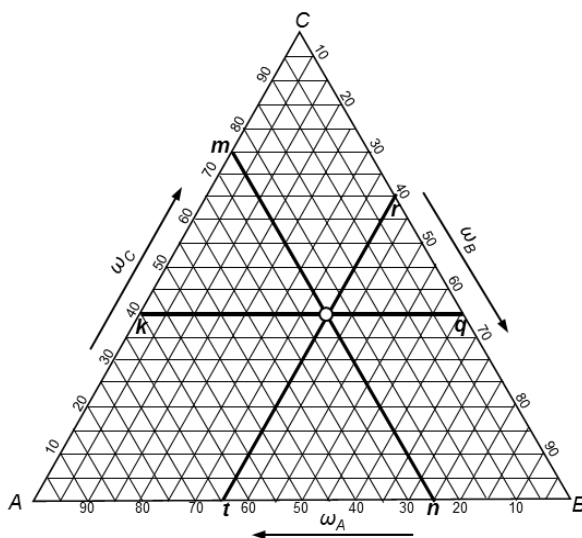


Рис. 18. Определение состава системы по треугольнику Розебома.

Относительное количество фаз в точке заданного состава определяется по **правилу рычага**. Для определения относительного количества фаз следует выбрать точку на диаграмме состояния и от «хозяина поля» провести ноду или луч через заданную точку (рис. 49).

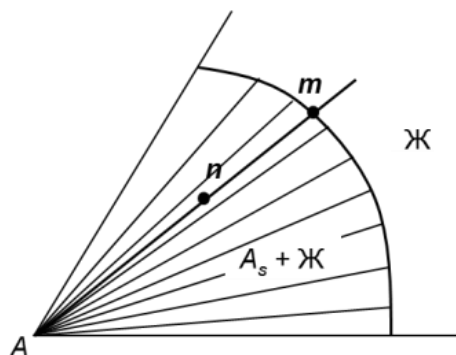


Рис. 19. Применение правила рычага.

Точка пересечения с линией поля диаграммы покажет состав жидкой фазы. Пока идет кристаллизация «хозяина поля» соотношение концентраций двух других компонентов будет оставаться величиной постоянной. Количество жидкой фазы определяется длиной отрезка $[An]$; количество твердого вещества – длиной отрезка $[mn]$:

$$\omega_{\text{Ж}} = \frac{|An|}{|Am|} \cdot 100\% ;$$

$$\omega_A = \frac{|nm|}{|Am|} \cdot 100\% .$$

6.8.1.2. Порядок рассмотрения трехкомпонентной диаграммы состояния конденсированной системы

1. Перечертить диаграмму, соблюдая топологию, в заданном масштабе.
2. Дать общую характеристику диаграммы.
3. Обозначить все поля диаграммы греческими или римскими цифрами.
4. Обозначить все значимые точки диаграммы: двойные и тройные эвтектики, двойные и тройные реакционные точки, точки химических соединений.
5. Вывести формулу химического соединения, если оно присутствует на диаграмме.
6. Указать фазовый состав всех полей диаграммы.
7. Указать процессы, протекающие на граничных линиях и в значимых точках диаграммы.
8. Построить развертки диаграммы по всем сторонам треугольника.
9. Показать направления падения температуры по сторонам треугольника и граничным линиям.
10. Показать пути кристаллизации для заданных фигуративных точек диаграммы.
11. Рассмотреть свойства систем, заданных соответствующими фигуративными точками

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		

6.8.1.3. Некоторые типовые диаграммы состояния

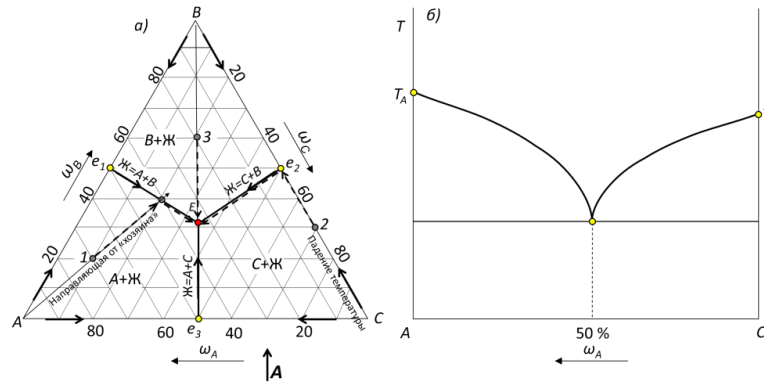


Рис. 19. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одной тройной точкой эвтектики (а) и развертка к ней (б).

Области полей диаграммы ограничены линиями, называемыми граничными линиями, на которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов соседних полей, т.е. на граничной линии в равновесии находятся три фазы и система обладает одной степенью свободы.

На сторонах треугольника показаны точки двойных эвтектик, в которых происходит совместная кристаллизация двух компонентов, по приведенным ниже уравнениям равновесий:

$$e_1: Ж = A + B;$$

$$e_2: Ж = B + C;$$

$$e_3: Ж = A + C.$$

В центре концентрационного треугольника показана точка тройной эвтектики E , в которой происходит завершение процесса кристаллизации по уравнению: $Ж = A + B + C$. Температуре точки тройной эвтектики является самой низкой в системе.

Кристаллизация системы заданного состава (фигуративная точка 1 на диаграмме рис. 19-а) протекает по направляющей от «хозяина поля» в направлении общего снижения температуры: от точки по направляющей до граничной линии и по граничной линии по стрелке до точки тройной эвтектики.

Кристаллизация точки, расположенной на стороне треугольника (точка 2, рис. 19-а), протекает в направлении падения температуры к точке двойной эвтектики и, далее, к точке тройной эвтектики.

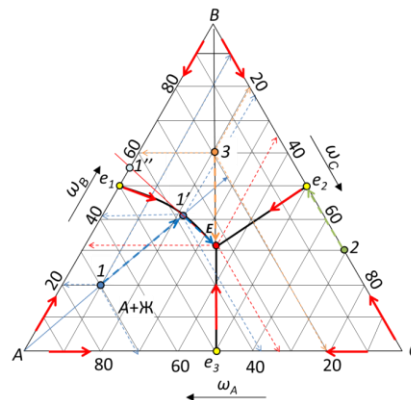


Рис. 20. Иллюстрация к характеристике отдельных точек диаграммы
Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		
1	70	20	10	2	A	100	0	0	50	3-2+1=2
					Ж	38	42	20	50	
1'	40	40	20	3	Ж	35	30	35	52	3-3+1=1
					A	100	0	0	21,6	
					B	0	0	100	26,4	
E	35	30	35	4	Ж	35	30	35	Ж=A+B+C	3=3-4+1=0
					A	100	0	0	70	
					B	0	100	0	20	
					C	0	0	100	10	
2	0	30	70	2	Ж (по e ₂)	0	50	50	60	3-2+1=2
					C	0	0	100	40	
e ₂	0	50	50	3	Ж	35	30	35	Ж=B+C	
					B	0	100	0		
3	20	60	20	3	Ж	35	30	35	57	
					B	0	100	0	43	

Точка 1

Состав жидкости по точке 1''; массовая доля фаз - по направляющей - нода от А до 1'.

$$\omega_{ж} = \frac{|A-1|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{100-70}{100-40} \cdot 100\% = \frac{30}{60} \cdot 100\% = 50\%$$

$$\omega_A = \frac{|1-1'|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{70-40}{100-40} \cdot 100\% = \frac{30}{60} \cdot 100\% = 50\%$$

Точка 1'. Состав жидкости – по точке E.

Нода от E через 1' к стороне АВ. На рисунке – луч от E к точке 1''. Числа – по стороне «B»

$$\omega_{ж} = \frac{|1''-1'|}{|1''-E|} \cdot 100\% = \frac{55-42}{55-30} \cdot 100\% = \frac{13}{25} \cdot 100\% = 52\%$$

$$\omega_{A+B} = \frac{|1'-E|}{|1''-E|} \cdot 100\% = \frac{42-30}{55-30} \cdot 100\% = \frac{12}{25} \cdot 100\% = 48\%$$

Относительное количество кристаллов A и B определяется правилом рычага с использованием стороны треугольника АВ:

Массовая доля кристаллов A от общей массы твердой фазы определяется отрезком [B-1'']:

$$\omega_A' = \frac{|B-1''|}{|A-B|} \cdot 100\% = \frac{100-55}{100} \cdot 100\% = 45\% ;$$

Тогда, если принять массу системы 100 г – 100 %, то масса твердой составляющей будет 48 г,

$$m_{A+B} = 48\text{г}$$

следовательно, масса кристаллов A

$$m_A = \frac{\omega_A}{100} \cdot m_{A+B} = \frac{45}{100} \cdot 48 = 21,6\text{ г} .$$

и их массовая доля от общей массы системы

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{21,6}{100} \cdot 100 = 21,6\%$$

Массовая доля кристаллов B определяется отрезком $[1''-A]$:

$$\omega_B' = \frac{|1'' - A|}{|A - B|} \cdot 100\% = \frac{55 - 0}{100} \cdot 100\% = 55\%.$$

следовательно, масса кристаллов B

$$m_B = \frac{\omega_B}{100} \cdot m_{A+B} = \frac{55}{100} \cdot 48 = 26,4 \text{ г.}$$

и их массовая доля от общей массы системы

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{\Sigma}} \cdot 100\% = \frac{26,4}{100} \cdot 100 = 26,4\%$$

Точка Е (для точки 1!!!!). Массовые доли компонентов в твердой фазе соответствуют составу точки 1 (общий состав при кристаллизации меняться не может; количество компонентов в смеси постоянно). Для жидкой фазы – эвтектическое равновесие.

Точка 2. Состоит из компонентов B и C . Кристаллизуется C . Состав жидкости – по e_2 . Правило рычага применяют по стороне треугольника:

$$\omega_{Ж} = \frac{|C - 2|}{|C - e_2|} \cdot 100\% = \frac{100 - 70}{100 - 50} \cdot 100 = \frac{30}{50} \cdot 100 = 60\%$$

$$\omega_C = \frac{|2 - e_2|}{|C - e_2|} \cdot 100\% = \frac{70 - 50}{100 - 50} \cdot 100 = \frac{20}{50} \cdot 100 = 40\%$$

Точка e_2 . Двухкомпонентная эвтектика.

Точка 3. Состав жидкости – по точке E .

Правило рычага применяют по ноде от вершины B к E :

$$\omega_{Ж} = \frac{|B - 3|}{|B - E|} \cdot 100\% = \frac{100 - 60}{100 - 30} \cdot 100 = \frac{40}{70} \cdot 100 = 57\%$$

$$\omega_B = \frac{|3 - E|}{|B - E|} \cdot 100\% = \frac{60 - 30}{100 - 30} \cdot 100 = \frac{30}{70} \cdot 100 = 43\%$$

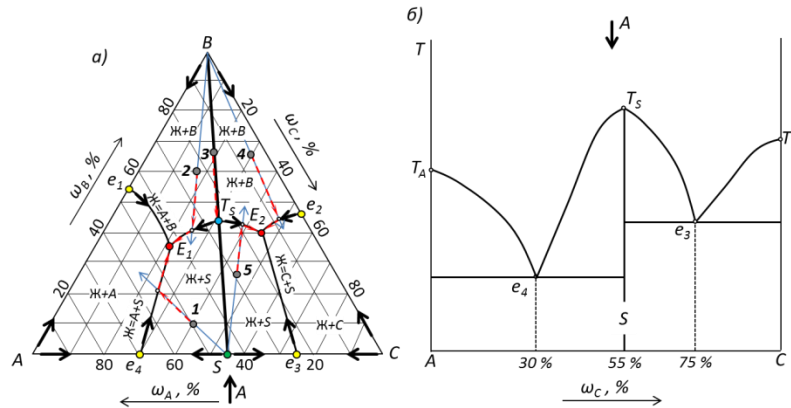


Рис. 21. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения (а) и развертка по линии AC (б).

Два компонента *A* и *C* образуют двойное химическое соединение *S*, плавящееся, инконгруэнтно. Характерным признаком такого типа соединений является расположение соединительной линии вне поля кристаллизации соединения. Поля диаграммы содержат по две фазы.

Точки двойных эвтектик e_1 , e_2 и e_3 на диаграмме показывают составы жидких фаз, насыщенных двумя твердыми веществами, кристаллизация которых описывается равновесиями, характерными и для линий двойных эвтектик:

точка e_1 и линия e_1E : $Ж = A + S$;

точка e_2 и линия e_2E : $Ж = A + B$;

точка e_3 и линия e_3P : $Ж = B + C$.

В точках и на линиях двойных эвтектик системы имеет одну степень свободы.

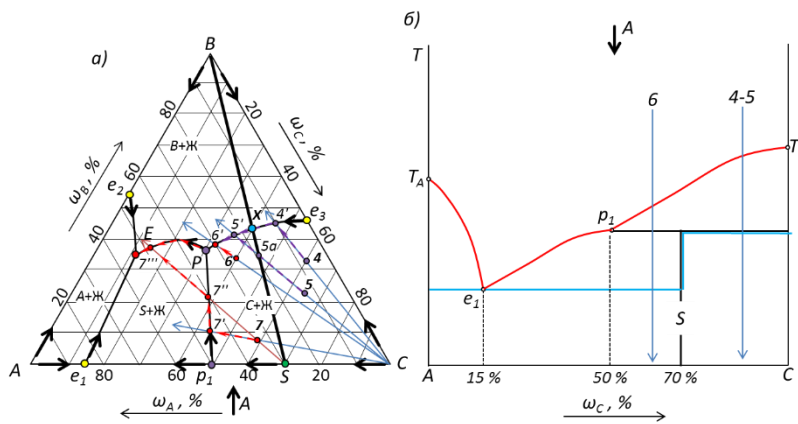


Рис. 22. Диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся с разложением

На граничной линии PE реализуется трехфазное равновесие: $Ж_{P-E} = B + S$, система имеет одну степень свободы. Линия p_1P называется реакционной. Показывает состав жидкости, способной реагировать с компонентом *C*, образуя химическое соединение *S* по перитектической реакции $Ж_p + C = S$. Точка *P* диаграммы называется реакционной, так как при температуре, отвечающей этой точке, протекает фазовая реакция $Ж_p + C = S + B$.

Если исходный состав сплавов находится в треугольнике ABS , то их кристаллизация заканчивается в точке тройной эвтектики *E*, где при постоянной температуре ($F = 3 + 1 - 4 = 0$) протекает процесс кристаллизации тройной эвтектики до исчезновения жидкой фазы: $Ж_E = A + B + S$ Следует отметить, что при кристаллизации системы, состав которой отвечает точке 1 (поле химического соединения), направляющая идет от «хозяина поля», т.е. от точки *S*.

Примеры решения задач

Пример 12. Прочсть диаграмму состояния системы.

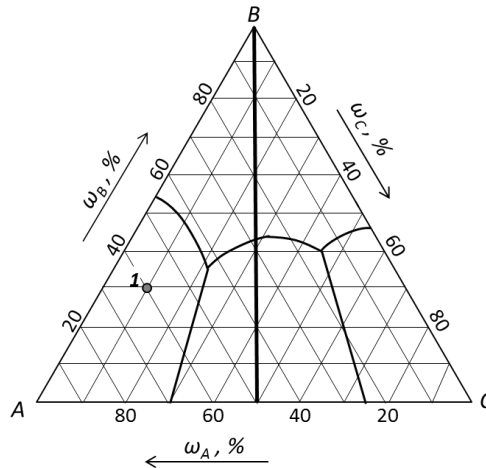


Рис. 24. Трехкомпонентная диаграмма состояния

Решение. 1. Общая характеристика диаграммы: диаграмма состояния трехкомпонентной конденсированной системы с одним двойным химическим соединением, плавящимся без разложения; полиморфные превращения отсутствуют. Компоненты системы неограниченно растворимы друг в друге в жидком состоянии и полностью не растворимы в твердой фазе.

2. Нумерация полей диаграммы и значимые точки диаграммы показаны на рис. 25.

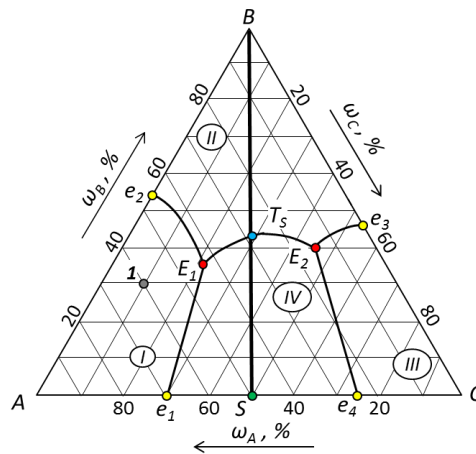


Рис. 25. Диаграмма состояния с обозначенными полями и значимыми точками.

3. Вывод формулы химического соединения. Химическое соединение содержит 50 % компонента A и 50 % компонента C. Принять массу химического соединения равной 100 г – 100 %. Тогда масса компонента A равна 50 г, компонента C – 50 г. Найти количество вещества каждого из компонентов и соотнести полученное число моль как простые целые числа.

4. Расшифровка фазового состава полей диаграммы. В поле I происходит кристаллизация компонента A, следовательно здесь в равновесии находятся кристаллы A и жидкая фаза. В поле II происходит кристаллизация компонента B, следовательно в равновесии будут кристаллы B и жидкая фаза. В поле III кристаллизуется компонент C; в равновесии будут кристаллы C и жидкая фаза. В поле IV кристаллизуется вещество S; в равновесии кристаллы S и жидкая фаза.

5. Процессы на граничных линиях. На линии двойной эвтектики e_1E_1 происходит кристаллизация A и S; уравнение равновесия: Ж = A + S. На линии двойной эвтектики e_2E_2

происходит кристаллизация компонентов A и B ; уравнение равновесия: $Ж = A + B$. На линии двойной эвтектики E_1E_2 протекает кристаллизация B и S ; уравнение равновесия: $Ж = B + S$. На линии двойной эвтектики e_3E_2 идет кристаллизация B и C ; уравнение равновесия: $Ж = B + C$. На линии двойной эвтектики e_4E_2 идет кристаллизация C и S ; уравнение равновесия: $Ж = C + S$.

Точками двойных эвтектик являются e_1, e_2, e_3, e_4 и T_S . Уравнения равновесий в этих точках совпадают с равновесиями соответствующих линий двойных эвтектик. Например, равновесие в точке e_1 совпадает с линией e_1E_1 : $Ж = A + S$; точке e_2 соответствует линия e_2E_1 : $Ж = A + B$, точке e_3 – линия e_3E_2 : $Ж = B + C$, точке e_4 – линия e_4E_2 : $Ж = C + S$; равновесие в точке T_S совпадает с равновесием линии E_1E_2 : $Ж = B + S$.

Точками тройных эвтектик являются E_1 и E_2 . Равновесие в точке E_1 : $Ж = A + B + S$; равновесие в точке E_2 : $Ж = B + C + S$.

6. Построение разверток диаграммы показано на рис. 26.

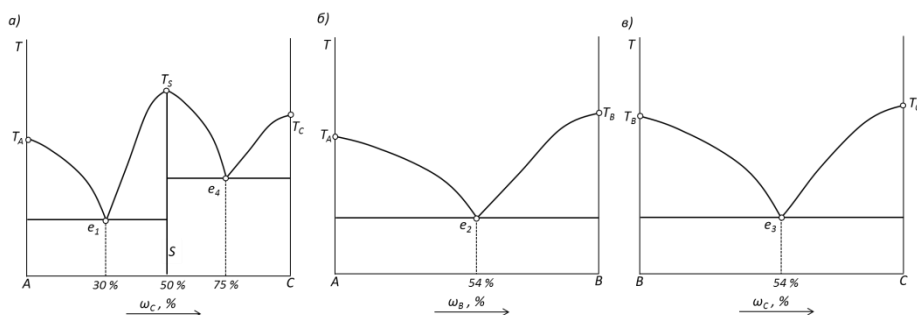


Рис. 26. Развертки к сторонам диаграммы: сторона AC (а) сторона AB (б) и сторона BC (в).

7. Направления падения температуры по сторонам и граничным линиям показаны на рис. 27.

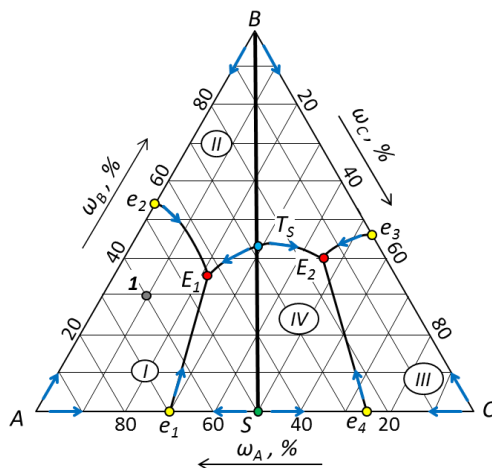


Рис. 27. Направления падения температуры.

8. Пути кристаллизации для фигуративных точек 1 – 5 показаны стрелками на рис. 28.

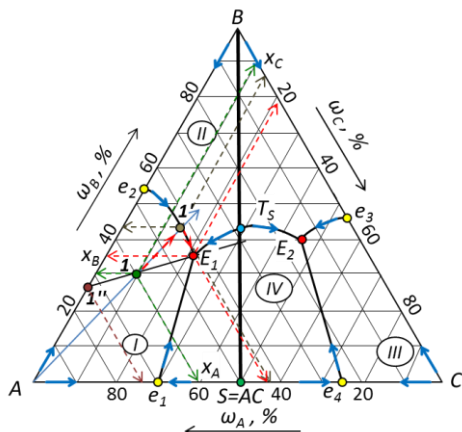


Рис. 28. Пути кристаллизации фигуративной точки, пояснения к заполнению таблицы и кривая охлаждения.

9. Расчет систем, заданных фигуративными точками.

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Общий состав системы, %			Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, %			Относительное кол-во фаз, %	Число степеней свободы
	A	B	C			A	B	C		
1	60	30	10	2	Ж	43	43	14	70,2	2
					A	100	0	0	29,8	
1'	43	43	14	3	Ж	44	35	21	46,7	1
					A	100	0	0	30,4	
					B	0	100	0	22,9	
E ₁	44	35	21	4	Ж	Ж = A + B + S				0
					A	100	0	0	50	
					B	0	100	0	30	
					AC	50	0	50	20	

Расчет точки 1. Общий состав системы определяется по шкалам составов на сторонах треугольника. Точка 1 принадлежит полю I, следовательно в ней в равновесии находятся кристаллы A и жидкая фаза состава 1'. Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага:

доля жидкой фазы определяется длиной отрезка [A-1]:

$$\omega_{\text{Ж}}^1 = \frac{|A-1|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{100-60}{100-43} \cdot 100\% = 70,2\% ;$$

доля кристаллов A определяется длиной отрезка [1-1']:

$$\omega_A^1 = \frac{|1-1'|}{|A-1'|} \cdot 100\% = \frac{60-43}{100-43} \cdot 100\% = 29,8\% .$$

Если принять массу системы за 100 г, то масса жидкости составит 70,2 г, а масса кристаллов $A m_A^1 = 29,8$ г.

Расчет точки 1'. Общий состав системы определяется по шкалам составов на сторонах треугольника. Точка 1' находится на линии двойной эвтектики e₂E₁. В равновесии находятся кристаллы компонентов A, B и жидкая фаза состава E₁. Относительное содержание каждой фазы определяется по правилу рычага. Для этого следует провести ноду от

точки E_1 через точку 1 до пересечения с линией состава бинарной системы AB , т.е. со стороны треугольника (точка 1").

Доля жидкой фазы определяется длиной отрезка $[1-1'']$:

$$\omega_{\text{ж}}' = \frac{|1''-1|}{|1''-E_1|} \cdot 100\% = \frac{74-60}{74-44} \cdot 100\% = 46,7\% ;$$

доля твердой фазы определяется длиной отрезка $[1-E_1]$:

$$\omega_{A+B}' = \frac{|1-E_1|}{|1''-E_1|} \cdot 100\% = \frac{60-44}{74-44} \cdot 100\% = 53,3\% .$$

Относительное количество кристаллов A и B определяется правилом рычага с использованием стороны треугольника AB :

Массовая доля кристаллов A определяется отрезком $[B-1'']$:

$$\omega_A' = \frac{|B-1''|}{|A-B|} \cdot 100\% = \frac{100-43}{100} \cdot 100\% = 57\% ;$$

Массовая доля кристаллов B определяется отрезком $[1''-A]$:

$$\omega_B' = \frac{|1''-A|}{|A-B|} \cdot 100\% = \frac{43-0}{100} \cdot 100\% = 43\% .$$

Масса системы была принята за 100 г. Тогда после охлаждения точки 1' до температуры E_1 масса жидкости составит 46,7 г, а масса твердой фазы 53,3 г. Массы компонентов A и B численно равны их массовой доле в системе: $m_A = 0,57 \cdot 53,3 = 30,4$ г, $m_B = 0,43 \cdot 53,3 = 22,9$ г.

Расчет точки E_1 . В точке E_1 система распадается на 4 фазы по уравнению равновесия: $\text{Ж} = A + B + S$ интерес представляет состав твердой фазы, как результата окончательной кристаллизации системы, т.е. состояние системы при температуре чуть ниже, чем точка E_1 . В твердую фазу полностью входят компоненты C (в составе химического соединения) и B . Для точки 1 компонент A находится в избытке по отношению к C и его масса распределяется между составом химического соединения и чистым веществом. Если условиться, что масса системы в целом равна 100 г и в составе химического соединения массовое отношение компонентов A и C составляет 1:1, то масса AC

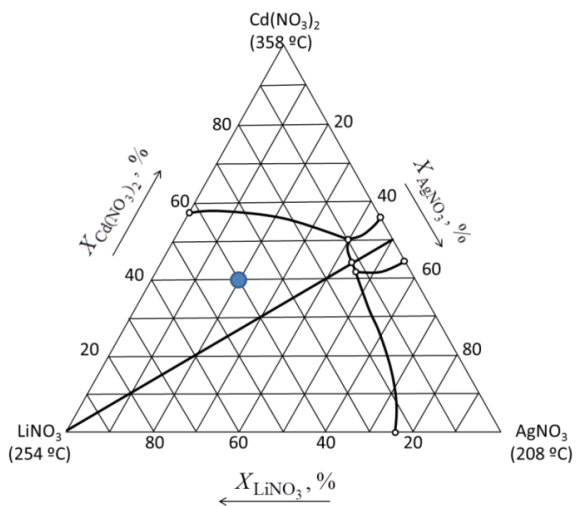
$$m_{AC} = m_A + m_C = 10 + 10 = 20 \text{ г} ,$$

и численно равна массовой доле химического соединения в составе твердой фазы; масса компонента A , составляющая отдельную фазу

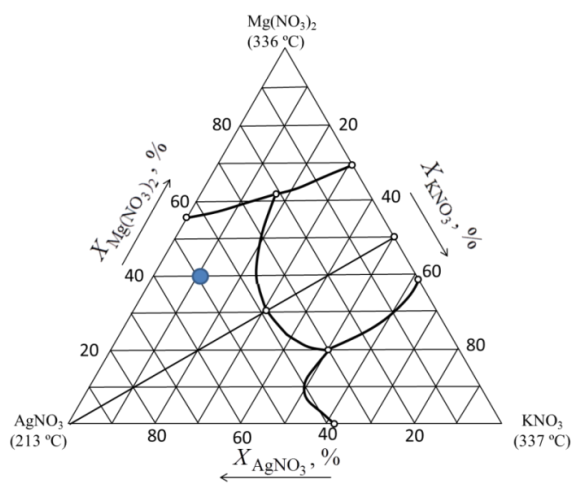
$$m_A^0 = m_A - m_C = 60 - 10 = 50 \text{ г или } 50\% .$$

Задачи для решения

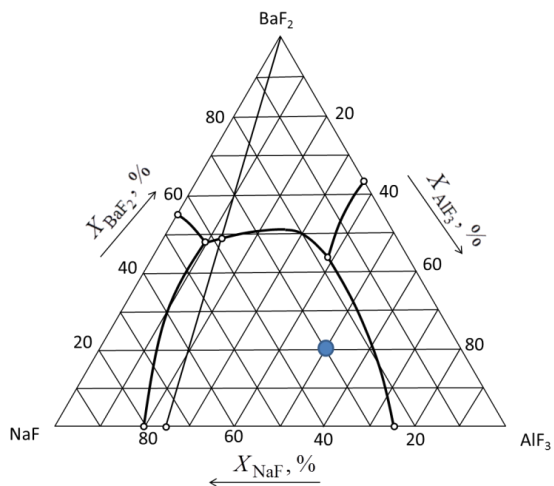
1.



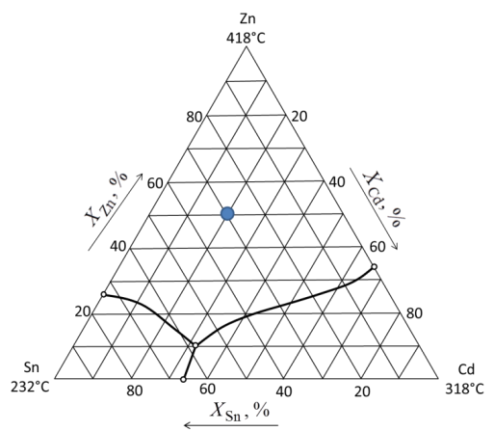
2.



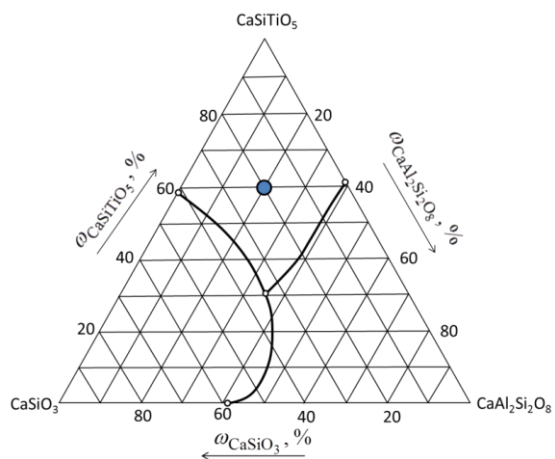
3.



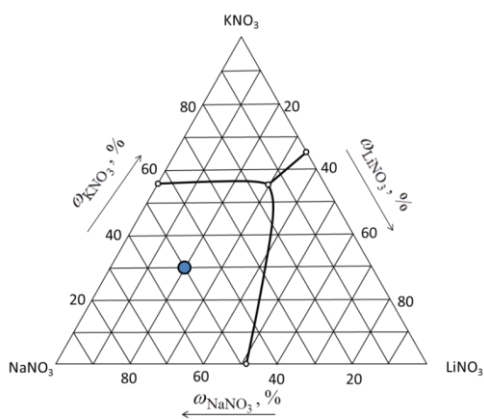
4.



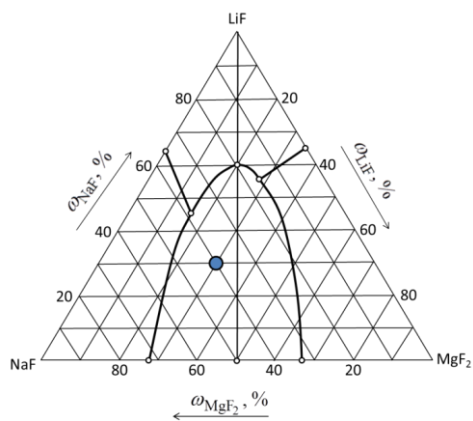
5.



6.



7.



6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет

Основная литература

1. Еремин В.В. Основы физической химии. Теория. В двух частях. Учебное пособие / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко. М.: «Лаборатория знаний». 2015. 589 с. <https://e.lanbook.com/book/84118>
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. Учебник. М.: «Лаборатория знаний». 2017. 410 с. <https://e.lanbook.com/book/97412>
3. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. Учебное пособие. М.: «Физматлит». 2004. 352 с. <https://e.lanbook.com/book/59271>

Дополнительная литература

1. Краснов К.С. Физическая химия. Том 1. Строение вещества, термодинамика Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 512 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-1-stroenie-veschestva-termodinamika_a1933b180b2.html
2. Краснов К.С. Физическая химия. Том 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. Учебник для ВУЗов. /К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнее и др. Под ред. К.С. Краснова М.: «Высшая школа». 2001. 319 с. http://www.studmed.ru/krasnov-ks-fizicheskaya-himiya-tom-2-elektrokhimiya-himicheskaya-kinetika-i-kataliz_2c45f4fdd06.html
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. 4 издание, исправленное. М.: «Высшая школа». 2001. 527 с. http://www.studmed.ru/stromberg-ag-semchenko-dp-fizicheskaya-himiya_0216af111e9.html
4. Древинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Издание 2, переработанное и дополненное. М., Изд-во Московского ун-та. 1964. 456 с.) <https://www.twirpx.com/file/1287874/>

Базы данных, электронно-библиотечные системы, информационно-справочные и поисковые системы

1. Электронный периодический справочник «Система ГАРАНТ»; www.garant.ru
2. Справочно-поисковая система КонсультантПлюс; www.consultant.ru/
3. Электронно-библиотечная система «Лань»; <https://e.lanbook.com/books>
4. Электронно-библиотечная система «Znanium.com»; <http://znanium.com>
5. Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн»; <http://biblioclub.ru>
6. Электронно-библиотечная система «Библиокомплектатор»; <http://www.bibliocomplectator.ru>
7. Электронно-библиотечная система «ЭБС ЮРАЙТ» www.biblio-online.ru.
8. Термические константы веществ. Электронная база данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl>
9. Научная электронная библиотека ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>
10. Научная электронная библиотека «eLIBRARY»: <https://elibrary.ru/>

Содержание

Введение	84
1. Тематика самостоятельной работы	84
2. Теоретические вопросы для самостоятельной работы.....	85
3. Темы практических занятий	86
4. Подготовка к лабораторным работам	86
5. Тематика задач для самостоятельного решения	87
6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет.....	131