



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 НЕФТЕГАЗОВОМ ДЕЛЕ»**

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 нефтегазовом деле 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 технологий в нефтегазовом деле;

- практического применения приёмов и методов физико-химического моделирования для решения задач разработки новых и модернизации действующих технологий добычи и промышленной подготовки нефти и газа, а также в области решения вопросов междисциплинарного характера;

- организации и проведения теоретических и экспериментальных исследований, связанные с определением физико-химических параметров технологических процессов применительно к объектам нефтегазового комплекса

- общих тенденций модернизации существующих и формирования новых технологических процессов применительно к объектам нефтегазового комплекса.

1.3. Категория слушателей

Студенты и аспиранты, обучающиеся по направлениям подготовки, связанным с функционированием объектов нефтегазового комплекса, химическими технологиями.

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.

Наименование компетенции выпускника	Наименование индикатора достижения компетенции
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.
Способность решать производственные и (или) исследовательские задачи на основе фундаментальных знаний в области металлургии и/или химической технологии	Демонстрация умения использовать фундаментальные знания в профессиональной деятельности для решения конкретных задач; Знать содержание естественнонаучных дисциплин, составляющих теоретическую основу модулей профильной подготовки;

Наименование компетенции выпускника	Наименование индикатора достижения компетенции
	<p>Уметь решать профессиональные задачи, используя фундаментальные знания, применять фундаментальные знания для решения задач в междисциплинарных областях профессиональной деятельности;</p> <p>Владеть навыком решения исследовательских и производственных задачс применением фундаментальных знаний.</p>
Способность оценивать результаты научно-технических разработок, научных исследований и обосновывать собственный выбор, систематизируя и обобщая достижения в нефтегазовой отрасли и смежных областях	<p>Знать отечественный и международный опыт в области нефтегазового дела и химического инжиниринга, методики оценки эффективности технологического процесса;</p> <p>Уметь собирать, обрабатывать, анализировать и обобщать результаты экспериментов и исследований в области нефтегазового делаи оценивать эффект от внедрения новой техники и новых технологий;</p> <p>Владеть проведением исследований научно-технической информации, диагностикой объектов нефтегазового комплексана 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. Управление качеством продукции;</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 нефтегазового дела, 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 нефтегазового дела; приобрести навыки проведения теоретических и экспериментальных исследований, связанных с определением физико-химических параметров технологических процессов применительно к различным объектам нефтегазового дела.

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 в нефтегазовой отрасли	2	2	-	-	-	-	-
2	Модуль 1. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	8	2	4	-	2	-	-
3	Модуль 2. Химический инжиниринг промышленной подготовки пластовых флюидов	8	2	4	-	2	-	-
4	Модуль 3. Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта	7	2	-	4	1	-	-
5	Модуль 4. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов	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	30
Самостоятельная работа, включая подготовку к итоговой аттестации	6
Общий объем программы	36

2. Содержание обучения

2.1. Содержание обучения по программе

Наименование разделов (тем) профессионального модуля	Содержание учебного материала	Объем часов
Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга в нефтегазовой отрасли	Физико-химический подход к описанию и моделированию процессов технологии нефти и газа: от условий залегания до первичной переработки	2
Модуль 1. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	Физико-химические условия формирования и залегания пластовых флюидов, связь с составом и свойствами пластового флюида и особенностями его добычи. Закономерности превращения органических веществ – основа формирования пластового флюида. Уравнения состояния идеального и реального газа; закономерности растворимости газа в жидкости. Фракционная разгонка: анализ диаграммы состояния, условия выделения фракций, апробация в лабораторном и укрупнённом масштабе	8
Модуль 2. Химический инжиниринг промышленной подготовки пластовых флюидов	Равновесия жидкость-газ и жидкость-жидкость, закономерности образования и устойчивости лиофильных золь – основа промышленной подготовки. Классификация нефтяных дисперсных систем, их устойчивость и реологические свойства. Диаграммы состояния жидкость-газ как основа технических решений дегазации нефти, разделения смеси газов. Образование и разрушение золь, критическая концентрация мицеллообразования	8
Модуль 3. Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта	Физико-химическое моделирование процессов растворения, мицеллообразования и сорбции – основа эффективности способов повышения отдачи пласта. Диаграммы состояния ж-ж и ж-г - применение при формировании технических решений применительно к повышению отдачи пласта. Моделирование растворения-осаждения под влиянием различных факторов	7
Модуль 4. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов	Основы гетерогенного катализа. Использование каталитических реакций при промышленной подготовке газа и как теоретические основы получения синтетической нефти. Сочетание термодинамики и кинетики для описания и моделирования процессов. Особенности кинетики гетерогенного катализа Физикохимия концентрирования и извлечения компонентов растворов: кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования	7

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 отчёты 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 тестам и 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. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида

1. Что понимают под термином «пластовый флюид»?
2. Что называют термобарическими условиями существования пластового флюида?
3. Какие параметры влияют на растворимость газов в жидкости?
4. Какие химические параметры используют для классификации пластовых флюидов?
5. Влияние химического состава нефтей на их плотность, вязкость и температуру застывания

Модуль 2. Химический инжиниринг промысловой подготовки пластовых флюидов

1. Какой физико-химический параметр системы изменяют при проведении дегазации нефти?
2. Какой принцип составляет основу отделения основной массы воды на этапе промысловой подготовки нефти?
3. Какой физический параметр служит основой фракционной разгонки нефти?
4. Какие основные фракции получают при атмосферной перегонке нефти?

Модуль 3. Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта

1. Какой алгоритм действий необходим для экспериментального определения площади поперечного сечения функциональной группы, входящей в состав молекулы поверхностно-активного вещества?

2. Какие экспериментальные данные следует получить для определения длины углеводородного радикала молекулы поверхностно-активного вещества?

3. Как связаны понятия когезия, адгезия и смачивание?

4. Какое уравнение описывает капиллярные явления?

5. Какое явление называют капиллярной конденсацией?

6. Основные типы и свойства нефтяных дисперсных систем природного и техногенного происхождения

7. Влияние состава нефти на смачиваемость пород

Модуль 4. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов

1. Основные стадии технологии переработки нефти.

2. Что такое атмосферная перегонка?

3. Что такое вакуумная дистилляция?

4. Чем отличается каталитический крекинг от термического?

5. Назовите первичные и вторичные методы переработки нефти.

Пример задания письменной работы

1. Какой физико-химический параметр системы изменяют при проведении дегазации нефти?

2. Что такое атмосферная перегонка?

3. Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы.

Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка М), заполнить таблицу.

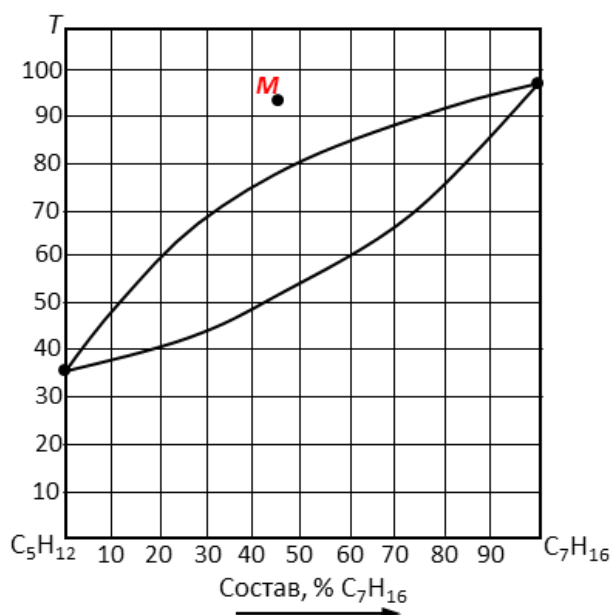


Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

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 нефтегазовом деле».

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 нефтегазовом деле»»

**Рабочая программа дисциплины (модуля)
«Применение математического аппарата физической химии к моделированию
состояния пластового флюида»**

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах применения математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида.

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 с 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	Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга применительно к нефтегазовой отрасли	2	2	-	-	-	-
2	Физико-химические условия формирования и залегания пластовых флюидов, связь с составом и свойствами пластового флюида и особенностями его добычи	2	2	-	-	-	-
3	Закономерности превращения органических веществ – основа формирования пластового флюида.	3	-	2	-	1	-
4	Уравнения состояния идеального и реального газа; закономерности растворимости газа в жидкости	3	-	2	-	1	-
ИТОГО		10	4	4	-	2	-

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Предмет и задачи химического инжиниринга применительно к нефтегазовой отрасли	Физико-химический подход к описанию и моделированию процессов технологии нефти и газа: от условий залегания до первичной переработки	2
2	Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	Физико-химические условия формирования и залегания пластовых флюидов, связь с составом и свойствами пластового флюида и особенностями его добычи	2
Итого:			4

3.3. Практические занятия (семинары)

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика практических занятий (семинаров)	Трудоемкость в ак. часах
1	Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	Закономерности превращения органических веществ – основа формирования пластового флюида. Уравнения состояния идеального и реального газа; закономерности растворимости газа в жидкости	4

3.4. Лабораторные занятия

Не предусмотрены

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	Использование термодинамического моделирования при описании пластовых флюидов

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида» 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)
«Химический инжиниринг формирования процессов и технологий
промышленной подготовки пластовых флюидов»**

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области химического инжиниринга формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов.

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	Демонстрация умения использовать фундаментальные знания в профессиональной деятельности для решения конкретных задач Знать содержание естественнонаучных дисциплин, составляющих теоретическую основу модулей профильной подготовки Уметь решать профессиональные задачи, используя фундаментальные знания, применять фундаментальные знания для решения задач в междисциплинарных областях профессиональной деятельности Владеть навыком решения исследовательских и производственных задач применением фундаментальных знаний
Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия	Знать закономерности и особенности социально-исторического развития различных культур; особенности межкультурного разнообразия общества; правила и технологии эффективного межкультурного взаимодействия Уметь понимать и толерантно воспринимать межкультурное разнообразие общества; анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия Владеть методами и навыками эффективного межкультурного взаимодействия

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	Равновесия жидкость-газ и жидкость-жидкость, закономерности образования и устойчивости лиофильных зольей – основа промышленной подготовки	2	2	-	-	-	-
2	Классификация нефтяных дисперсных систем, их устойчивость и реологические свойства	3	-	2	-	1	-
3	Диаграммы состояния жидкость-газ как основа технических решений дегазации нефти, разделения смеси газов	3	-	2	-	1	-
	ИТОГО	8	2	4	-	2	текущий

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг промышленной подготовки пластовых флюидов	Равновесия жидкость-газ и жидкость-жидкость, закономерности образования и устойчивости лиофильных зольей – основа промышленной подготовки	2

3.3. Практические занятия (семинары)

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика практических занятий (семинаров)	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов	Классификация нефтяных дисперсных систем, их устойчивость и реологические свойства Диаграммы состояния жидкость-газ как основа технических решений дегазации нефти, разделения смеси газов	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 формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов	Идеи «зеленой химии» как основной тенденции развития ресурсосберегающих технологий

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Химический инжиниринг формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов» 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 «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)

«Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта»

1. Цели и задачи модуля

Цель модуля – получение представлений о современном состоянии и перспективах развития в области химического инжиниринга технологий повышения отдачи пласта.

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 нефтегазовой отрасли и смежных областях	<p>Знать отечественный и международный опыт в области нефтегазового дела и химического инжиниринга, методики оценки эффективности технологического процесса.</p> <p>Уметь собирать, обрабатывать, анализировать и обобщать результаты экспериментов и исследований в области нефтегазового дела и оценивать эффект от внедрения новой техники и новых технологий</p> <p>Владеть проведением исследований научно-технической информации, диагностикой объектов нефтегазового комплекса 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>

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	Физико-химические основы способов повышения отдачи пласта	2	2	-	-	-	—
2	Физикохимия концентрирования и извлечения компонентов растворов: кинетика и термодинамика сорбционного концентрирования	5	-	-	4	1	—
	ИТОГО	7	2		4	1	текущий

3.2. Лекционные занятия

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Содержание лекционных занятий	Трудоемкость в ак. часах
1	Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта	Физико-химическое моделирование процессов растворения, мицеллообразования и сорбции – основа эффективности способов повышения отдачи пласта	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	Химический инжиниринг формирования процессов и технологий повышения отдачи пласта	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 повышения отдачи пласта	Использование достижений фундаментальных исследований в области технологий защиты окружающей среды

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта» 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-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/>

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\(8th%20ed\)\[%E0%A0%A2\]Atkins.pdf](http://exordio.qfb.umich.mx/archivos%20pdf%20de%20trabajo%20umsh/Leer%20escribir%20PDF%202014/CH-Physical%20Chemistry(8th%20ed)[%E0%A0%A2]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:
способы утилизации попутного и кислых газов»**

1. Цели и задачи модуля

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

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.

2. Планируемые результаты обучения

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

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	Использование каталитических реакций при промышленной подготовке газа и как теоретические основы получения синтетической нефти	2	2	-	-	-	-
2	Фракционная разгонка: анализ диаграммы состояния, усло-	5	-	-	4	1	-

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе				Форма кон- троля
			Л	ПЗ	ЛР	СР	
	вия выделения фракций, апробация в лабораторном и укрупнённом масштабе						
	ИТОГО	7	2		4	1	ито- вая

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: способы утилизации попутного и кислых газов	Основы гетерогенного катализа. Использование каталитических реакций при промышленной подготовке газа и как теоретические основы получения синтетической нефти	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	Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов	Фракционная разгонка: анализ диаграммы состояния, условия выделения фракций, апробация в лабораторном и укрупнённом масштабе	4

3.5. Тематика для самостоятельной подготовки

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Тематика самостоятельной работы
1	Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов	Применение фундаментальных положений физической химии и смежных дисциплин к описанию и моделированию процессов

4. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов» 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%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. Malijevský 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 нефтегазовом деле»

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

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 концентрированно, 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:

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. Какой физико-химический параметр системы изменяют при проведении дегазации нефти?

2. Что такое атмосферная перегонка?

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

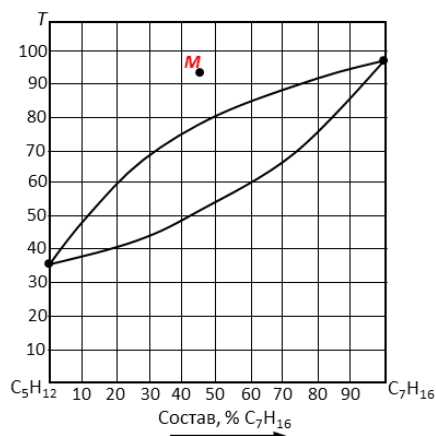


Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гептан.

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 нефтегазовом деле»

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2019

Введение. Предмет и задачи химического инжиниринга применительно к нефтегазовой отрасли

Химическая инженерия - 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.

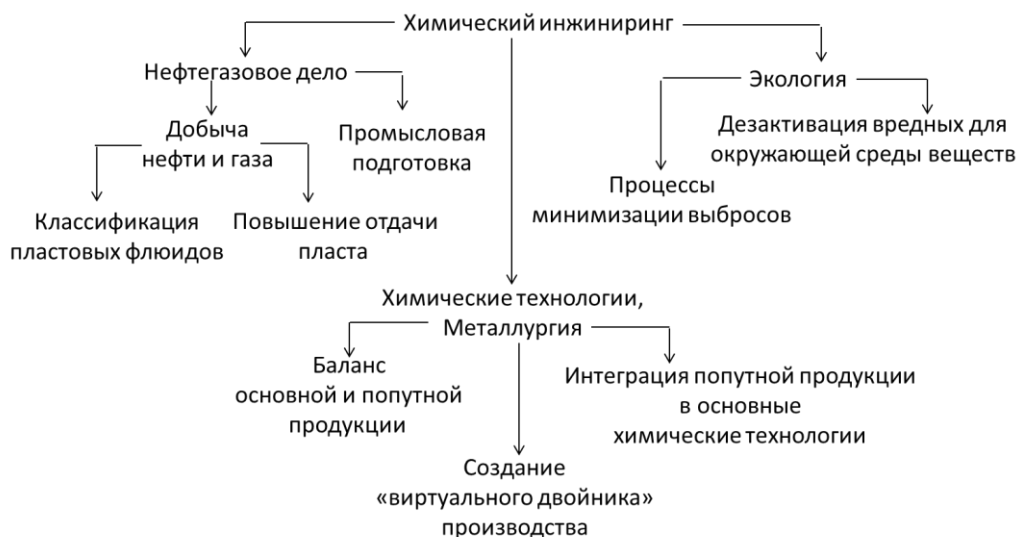


Рис. 1. Химический инжиниринг в различных отраслях промышленности

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 химической 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.

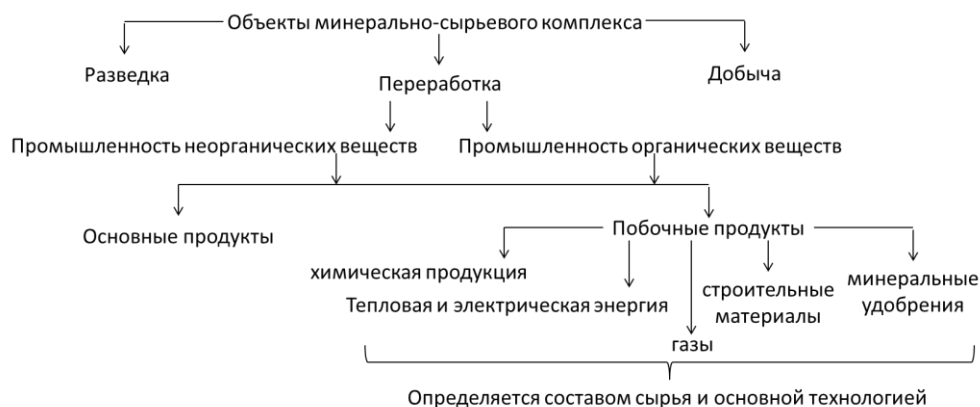


Рис. 2. Иллюстрация к понятию основной и попутной продукции

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.

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;

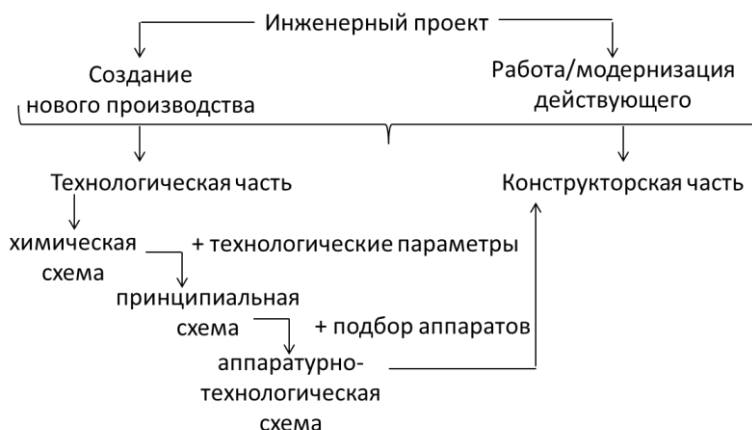


Рис. 3. Иллюстрация к понятию «Инженерный проект».

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 достаточно 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.

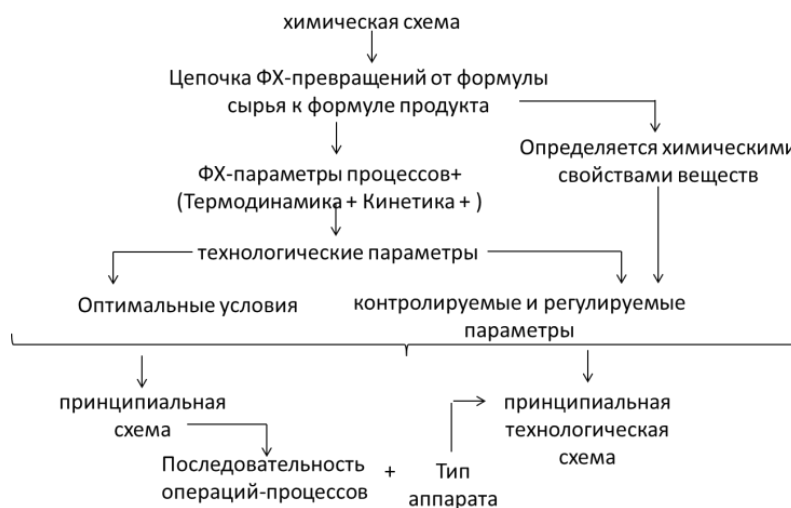


Рис. 4. Иллюстрация к понятию «химическая схема».

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.

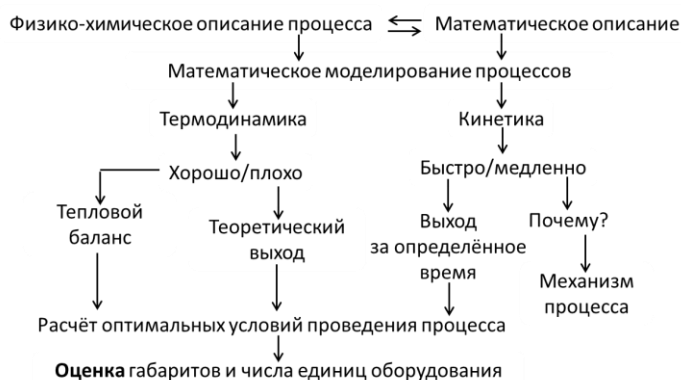


Рис. 4. Физико-химическое описание процесса

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.

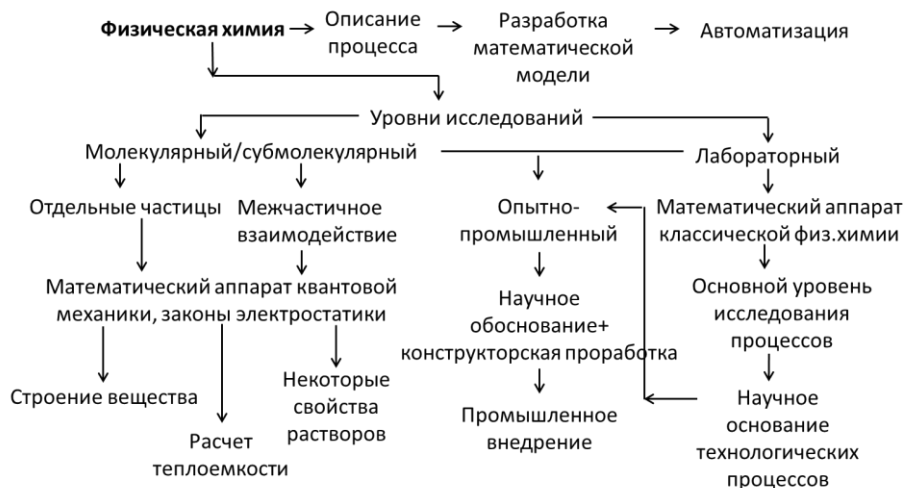


Рис. 5. Уровни описания/изучения процессов и веществ.

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.

Модуль 1. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида

Физико-химические условия формирования и залегания пластовых флюидов, связь с составом и свойствами пластового флюида и особенностями его добычи

Цель переработки нефти и газа - производство различных видов топлива и сырья для получения других видов продукции в различных отраслях химико-технологической промышленности. Различают первичную и вторичную переработку для любого вида природных энергоносителей. Для нефти и газа в цикл переработки включает два больших этапа.

Первый этап – **первичная переработка** нефти или газа. Сюда относят стадии 1) **подготовки** нефти или газа **к транспортировке**, как правило, это заключается в грубой очистке от механических примесей, воды и растворенных в ней хлористых солей; 2) разделение газовой смеси или нефти на фракции методом перегонки под атмосферным давлением или при пониженном давлении.

Второй этап – **вторичная переработка** – включает комплекс термических и/или каталитических химических реакций. Процессы вторичной переработки направлены на улучшение качества топливных фракций нефти и получение продукции для дальнейшего органического синтеза.



Рис. 6. Классификация процессов переработки нефти

Для добычи, следовательно, для организации первичной и последующей переработки следует иметь представления о типе пластового флюида, условиях его залегания



Рис. 7. Условия образования и типы пластовых флюидов

Классификация пластовых флюидов имеет в своей основе несколько параметров. Как правило, ориентируются по изменению плотности, молярной массы, доле углеводородов «С5+». С этих позиций выделяют несколько категорий пластовых флюидов



Рис. 8. Классификация пластовых флюидов

Приведенные диапазоны являются приблизительными, так как существуют некоторые исключения.

При обозначении границ между летучей нефтью и газоконденсатом часто используют газовый фактор - отношение количества выделившегося газа (в м3) к количеству нефти (в т или в м3).

Существуют залежи легких нефтей переходного состояния, которые характеризуются высоким содержанием газообразных компонентов и малой плотностью жидкой фазы. Критические температуры подобных летучих нефтей близки к пластовым. Так, газосодержание летучих нефтей находится в диапазоне 360–540 м3/м3, а газоконденсатных смесей – от 540 до 2700 м3/м3.

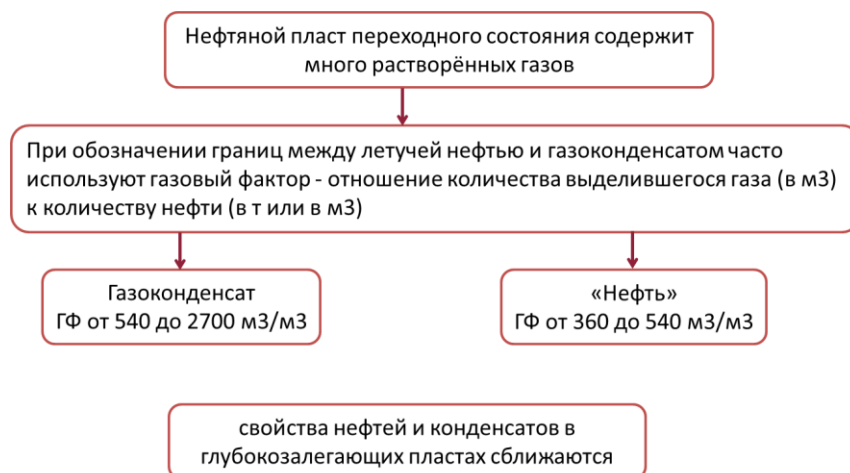


Рис. 9. Иллюстрация к понятию пласт переходного состояния

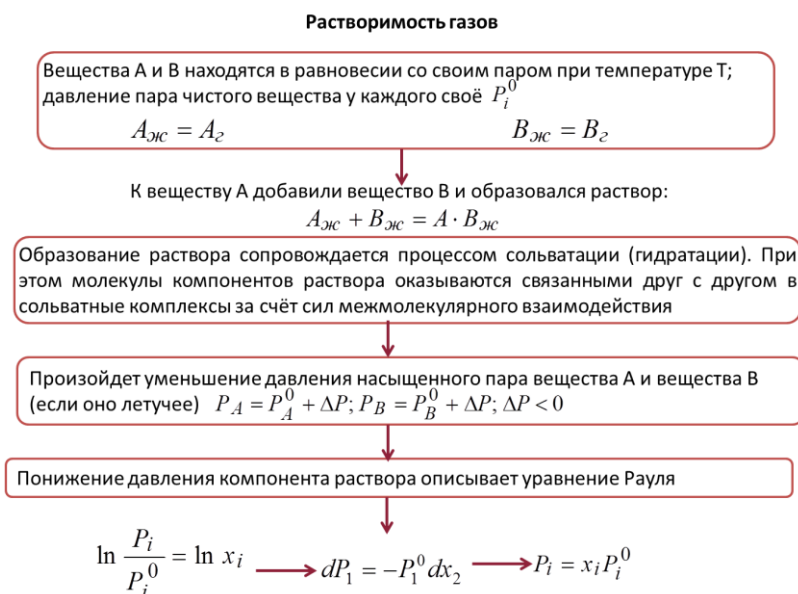


Рис. 10. Иллюстрация к растворимости газов

Летучая нефть (нефть с большой усадкой) имеет очень высокий коэффициент растворимости газа и выделяет большие его количества.

Нелетучая нефть (нефть с низкой усадкой) характеризуется низким содержанием растворенного нефтяного газа.

Для разделения пластовых нефтей на летучие и нелетучие в качестве классификационного признака используют объемный коэффициент усадки нефти при дифференциальном разгазировании: при значении коэффициента более 3,0 пластовая нефть относится к летучим нефтям, менее 3,0 – к нелетучим

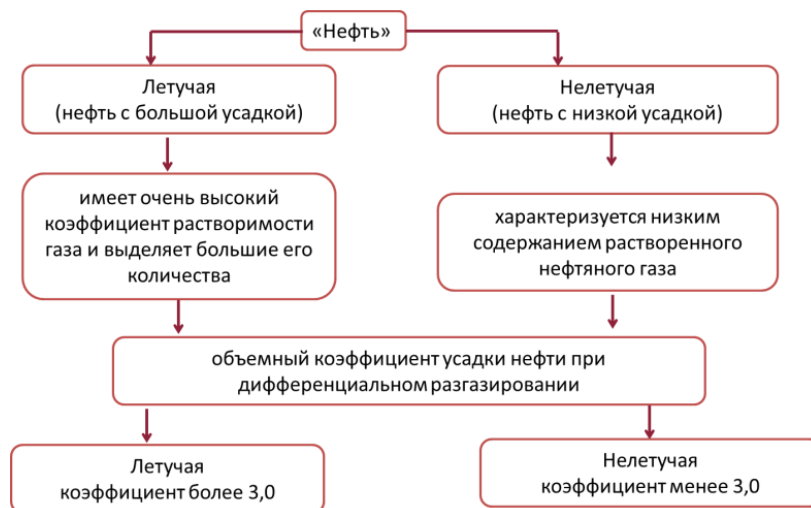


Рис. 11. Иллюстрация к классификации нефти по признаку летучести

Месторождения нефти и газа существуют (залегающие) при а) нормальных термобарических условиях и б) жестких термобарических условиях.

К нормальным термобарическим условиям относят

- глубину залегания не более 3000–3500 м;
- давление, близкое к условному гидростатическому давлению
- температуру не более 353 К (80°C).

К жестким термобарическим условиям относят

- глубину залегания более 3500–5000 м;
- давление превышает величину условного гидростатического давления в 1,2 – 2,2 раза
- температуру более 353 К (80°C).



Условное гидростатическое давление соответствует давлению столба пресной воды высотой от дневной поверхности до точки замера, находится в прямой зависимости от глубины залегания пласта, увеличивается через каждые 10 м примерно на 0,1 МПа (1 атм.)

Рис. 12. Условия залегания пластовых флюидов

По соотношению пластового давления и давления насыщения пластовые нефти классифицируют на насыщенные (давление насыщения пластовой нефти равно начальному пластовому давлению ($P_{нас} = P_{н. пл}$)) и недонасыщенные ($P_{нас} < P_{н. пл}$).

Установлена связь насыщенности газоконденсатных систем и начальных пластовых давлений. Так, при наличии аномально высоких пластовых давлений (АВПД) газоконденсатные системы в подавляющем большинстве недонасыщены, **давление начала конденсации (Рнк)** ниже пластового (Рпл).

Наиболее существенными факторами, определяющими фазовое состояние залежей, являются соотношение объемов газовой и жидкостной составляющих ПГЖС, компонентный состав газовой и жидкой фаз, физико-химические свойства фаз, а также термобарические условия залегания флюидов.

Модуль 2. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов

Равновесия жидкость-газ и жидкость-жидкость, закономерности образования и устойчивости лиофильных зелей – основа промышленной подготовки

Промышленная подготовка нефти

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже - карбонаты и сульфаты.

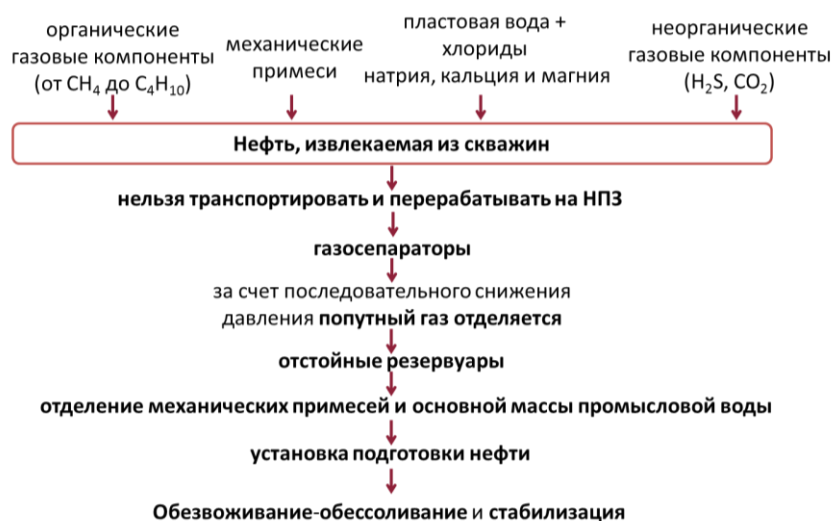


Рис. 13. Промышленная подготовка нефти

В начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть. По мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает величины от 90 до 98 %. **Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содержащую к тому же легколетучие органические (от метана до бутана) и неорганические (H₂S, CO₂) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без тщательной ее промышленной подготовки.**

Сырая нефть из группы скважин поступает в трапы-газосепараторы, где за счет последовательного снижения давления **попутный газ отделяется** от жидкости (нефть и вода) и **направляется на газоперерабатывающий завод** (или закачивается в скважины для поддержания в них пластового давления). После газосепараторов в нефтях остаётся некоторое количество газов: их массовая доля может достигать 4 %.

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

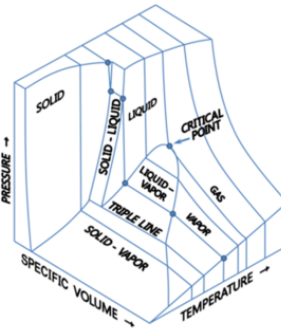
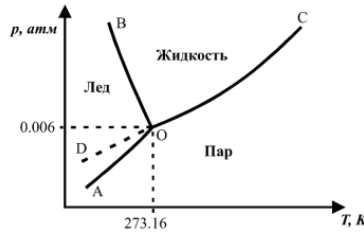
$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{tr} \Delta V}{\Delta_{tr} H} = \frac{T_{tr}}{\Delta_{tr} H} \cdot M(d_i - d_k)$$

Переход «ж = г» и «т = г»

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\phi,n} H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Переход «ж = т» и «т = т»

$$\frac{T_{\phi,n} \Delta V}{\Delta_{\phi,n} H} = \frac{\Delta T}{\Delta P}$$



$$d_i < d_k (V_i > V_k) \Rightarrow dT/dP < 0 \Rightarrow \uparrow P \rightarrow \downarrow T_{\phi,n}$$

$$d_i > d_k (V_i < V_k) \Rightarrow dT/dP > 0 \Rightarrow \uparrow P \rightarrow \uparrow T_{\phi,n}$$

Рис. 14. Иллюстрация к закону Клаузиуса-Клапейрона

уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

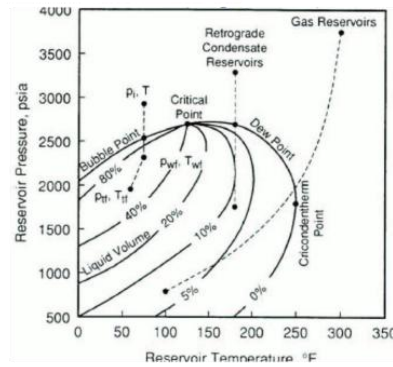
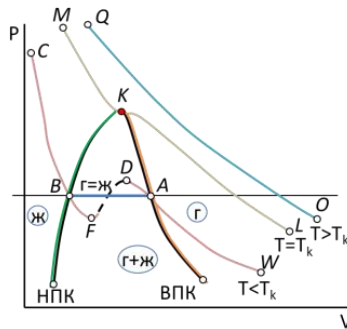


Рис. 15. Иллюстрация работе газосепаратора

Одновременно с отделением газа или в качестве следующей стадии выполняют **отстой сырой нефти от механических примесей и основной массы промышленной воды**, Отстаивание происходит частично в газосеператорах и частично в специальных отстойниках.

Далее нефть направляют на **установку подготовки нефти (УПН)**, включающую процессы ее **обезвоживания, обессоливания и стабилизации**. При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая эмульсию (но с низкой соленостью), которую затем разрушают. Вода очищается на установке и снова закачивается в пласт для поддержания пластового давления и вытеснения нефти. В основе процесса обезвоживания лежит разрушение нефтяных эмульсий.

Глубокая очистка нефти

Глубокую очистку нефти выполняют на установках электрообессоливания и обезвоживания (ЭЛОУ). При работе ЭЛОУ используют целый комплекс воздействий на нефтяные системы.

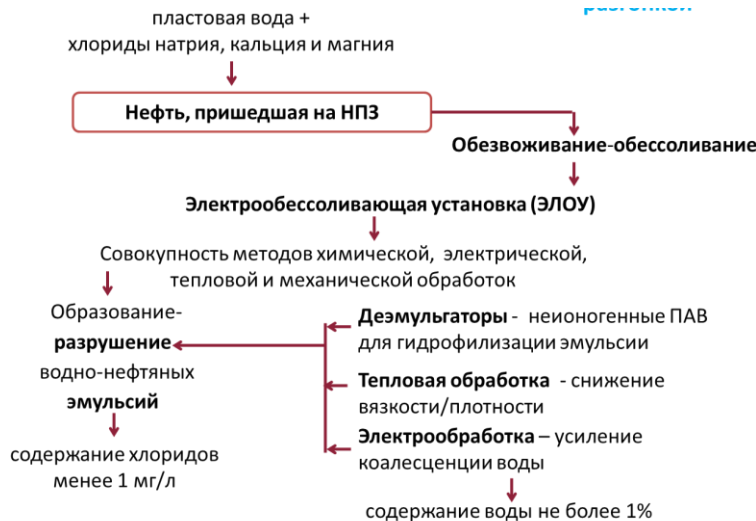


Рис. 16. Глубокая очистка нефти

Обессоливание выполняют путем отмывки нефти пресной водой в цикле **образовании-разрушение водно-нефтяной эмульсии** до достижения нужной степени отмывки хлористых солей (не более 1 мг/мл). Для разрушения эмульсий применяют вещества-деэмульгаторы, действие которых заключается в разрушении сольватной оболочки, действуют на нефтяную эмульсию электрическим током, чтобы вызвать коалесценцию капель воды, нагревают для снижения вязкости/плотности, что также способствует разрушению эмульсий. При выходе из ЭЛОУ нефть должна содержать массовую долю воды не более 1 %.

Сведения о нефтяных эмульсиях и эмульгаторах-деэмульгаторах

Чистая нефть, не содержащая неорганических примесей, особенно солей металлов, и пресная вода взаимно нерастворимы. При отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти таковых примесей система нефть–вода образует трудноразделимую нефтяную эмульсию.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) — гидрофильная и вода в нефти (В/Н) — гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором — капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

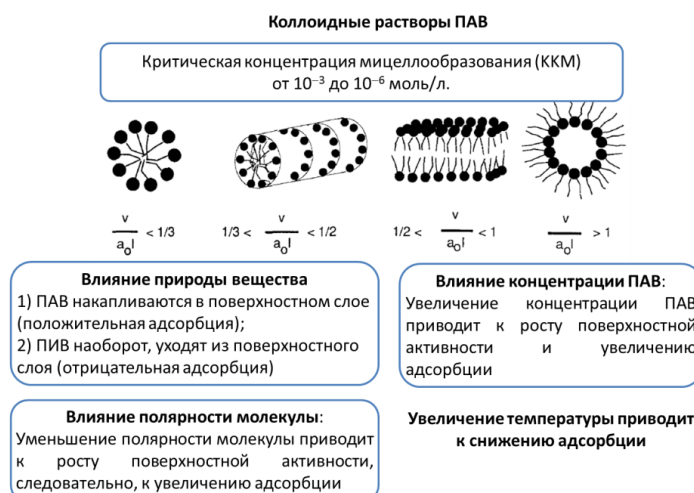


Рис. 17. Структура мицелл нефтяной эмульсии

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий — деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды — парафины и церезины нефти. **Эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора.** В промышленной практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия типа «вода в нефти». Для разрушения гидрофобной эмульсии её надо гидрофилизировать. С этой целью добавляют деэмульгаторы – гидрофильные, неионогенные ПАВ с более высокой, чем у «нефти», поверхностной активностью.

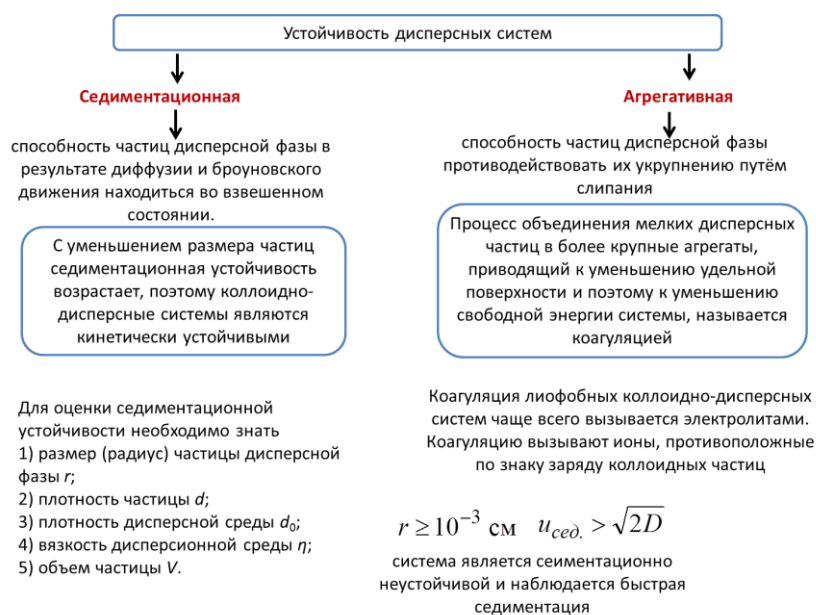


Рис. 18. Устойчивость дисперсных систем

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное промышленной частоты и высокого напряжения (от 15 до 44 кВ). Переменное электрическое поле способствует коалесценции диспергированных капель воды и, следовательно, разрушению эмульсии.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (от 60 до 150 °С) способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования в основном, за счет снижения вязкости.

Подготовка горючих газов к переработке

Горючие газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы:

А. По происхождению

- 1) природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений;
- 2) нефтяные (жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (C_1-C_5), добываемые попутно с нефтью;
- 3) газоконденсатные, по составу аналогичные нефтяным, добываемые из газоконденсатных месторождений;

4) искусственные, к которым относятся: нефтезаводские, получаемые при переработке нефти; газы переработки твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.).

Б. По массовой доле сернистых

1) **Слабосернистые** с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м³

2) **Сернистые** (условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые), подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу (только при переработке малосернистых газов допускается сжигание газов регенерации на факелах)

Сероводород и диоксид углерода (кислые компоненты) следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов

Природные газы подлежат, кроме очистки от кислых компонентов, обязательной осушке до допустимых норм. Для осушки природных газов наиболее широко используют абсорбционный процесс с применением преимущественно в качестве абсорбента высококонцентрированных растворов гликолей.

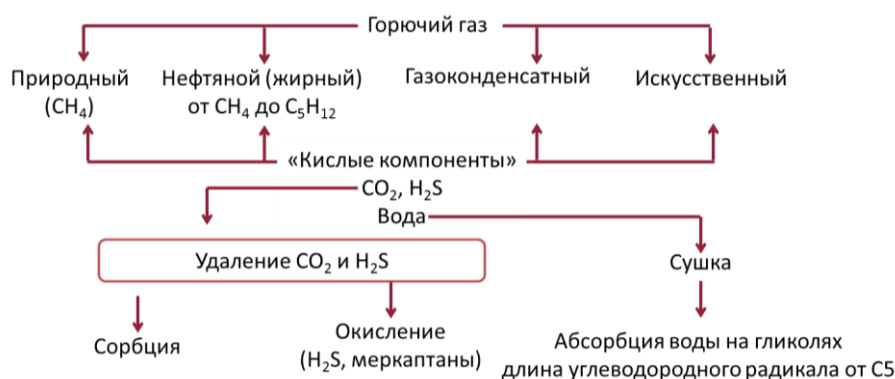


Рис. 19. Подготовка горючих газов к переработке

Очистка от кислых компонентов

Для очистки горючих газов от кислых компонентов или одного из них промышленное применение в настоящее время нашли следующие основные процессы:

— абсорбционные, основанные на использовании жидких поглотителей – физических или химических абсорбентов или их смесей (комбинированных абсорбентов);

— адсорбционные, с использованием твердых поглотителей (активированных углей, природных или синтетических цеолитов и др.);

— окислительные, основанные на химическом превращении сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) в элементарную серу (Джиаммарко – Ветрокок-, Стретфорд-процессы) или комбинированном использовании процессов щелочной очистки газов и каталитической окислительной регенерации щелочного раствора (типа Мерокс-процесса).



Рис. 20. Удаление кислых газов при промышленной подготовке

Процессы первичной переработки нефти и газа

Первичная переработка нефти и газа сводится к разделению общей смеси на отдельные составляющие – фракции и/или компоненты.

С этой целью применяют различные варианты технических решений, основанных на равновесии между жидкостью и газом. Теоретические научные основы перегонки/разгонки известны с позапрошлого века и их всего четыре основных закона: Клаузиуса-Клапейрона, Дальтона, Рауля и Коновалова

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона - зависимость температуры фазового перехода вообще и температуры кипения в частности от давления. Применяют для оценки рабочего давления в системе, особенно, когда планируют вести процесс при давлении ниже атмосферного. Вакуумная перегонка нужна для того, чтобы не допустить термического разложения веществ, у которых температура деструкции ниже. Чем точка кипения при атмосферном давлении или, тем более, больше, чем атмосферное.

Уравнения/законы Рауля-Дальтона-Коновалова – основа построения диаграмм перегонки, которые позволяют оценить температурные условия процесса не прибегая к эксперименту.

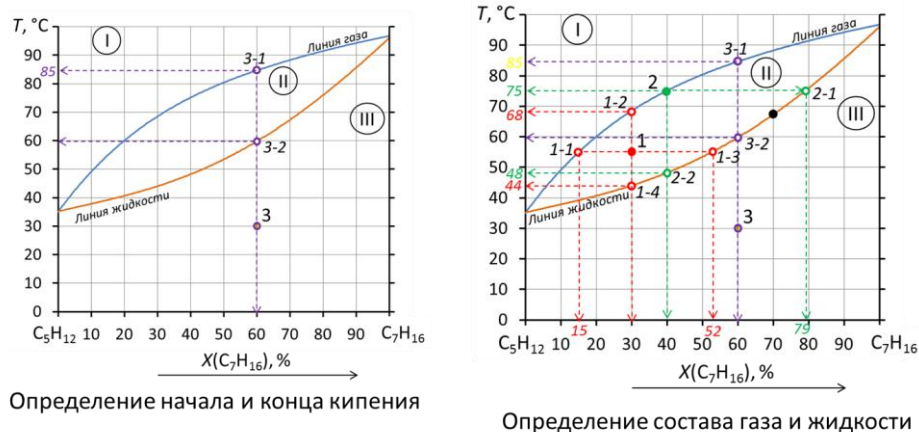
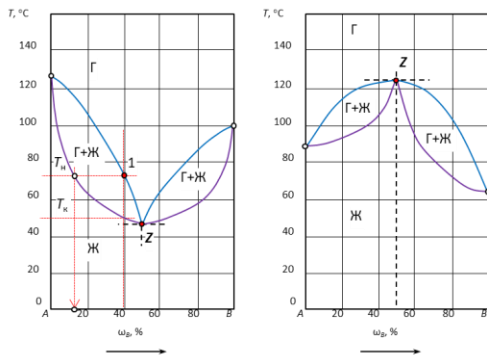


Рис. 21. Диаграммы разгонки



Второй закон Коновалова гласит: «В экстремальных точках диаграммы составы 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.

Рис. 22. Диаграммы с азеотропной смесью

Главным процессом переработки нефти является атмосферная перегонка (АТ – атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветлительно-го керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: гидроочистке от гетероатомных соединений, а бензины – каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.).

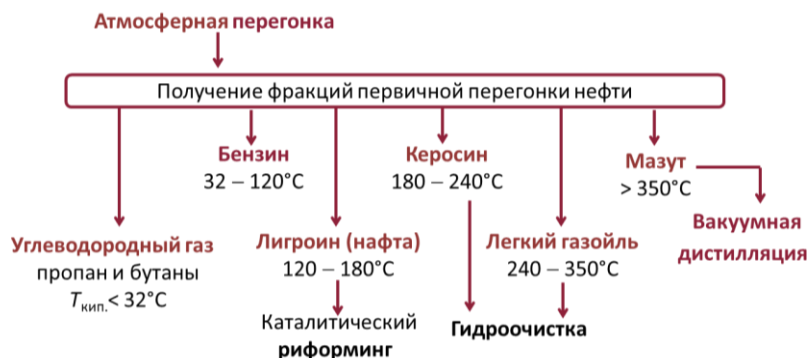


Рис. 22. Продукты атмосферной перегонки нефти

Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ – вакуумной трубчатки) получают

- широкую фракцию (от 350 до 500 °С) вакуумного газойля – сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением, главным образом, компонентов моторных топлив,
- узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.)

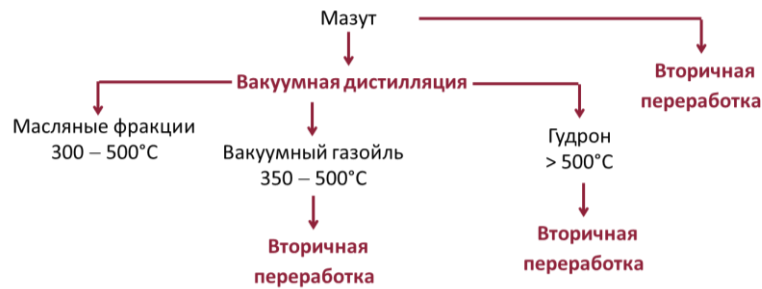


Рис. 23. Продукты вакуумной перегонки нефти

Остаток вакуумной перегонки – гудрон – служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента котельного топлива.

Модуль 3. Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта

Физико-химические основы способов повышения отдачи пласта

Классификация методов повышения отдачи пласта

Эффективность извлечения нефти из нефтеносных пластов современными, промышленно освоенными методами разработки во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительной, притом что потребление нефтепродуктов во всем мире растет из года в год. Средняя конечная нефтеотдача пластов по различным странам и регионам составляет от 25 до 40% в зависимости от структуры запасов нефти и применяемых методов разработки. Остаточные или неизвлекаемые промышленно освоенными методами разработки запасы нефти достигают в среднем 55–75% от первоначальных геологических запасов нефти в недрах.

В настоящее время выделяют три группы методов повышения отдачи пласта:

- гидродинамические методы;
- физико-химические методы;
- тепловые, микробиологические и другие методы.

Применение той или иной группы методов зависит от множества факторов, начиная от продолжительности эксплуатации скважины, где обычно выделяют три этапа:

На первом этапе для добычи нефти максимально возможно используется естественная энергия пласта (упругая энергия, энергия растворенного газа, энергия законтурных вод, газовой шапки, потенциальная энергия гравитационных сил).

На втором этапе реализуются методы поддержания пластового давления путем закачки воды или газа. Эти методы принято называть вторичными.

На третьем этапе для повышения эффективности разработки месторождений применяются методы увеличения нефтеотдачи.

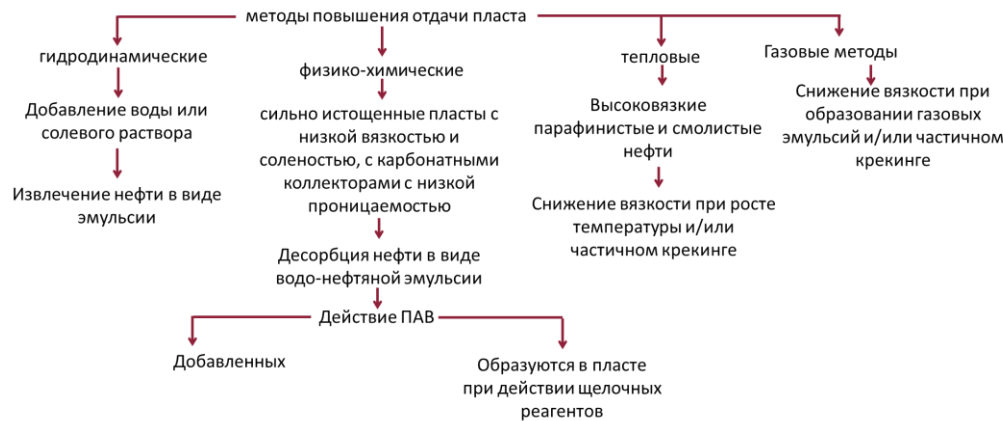


Рис. 24. Способы повышения отдачи пласта

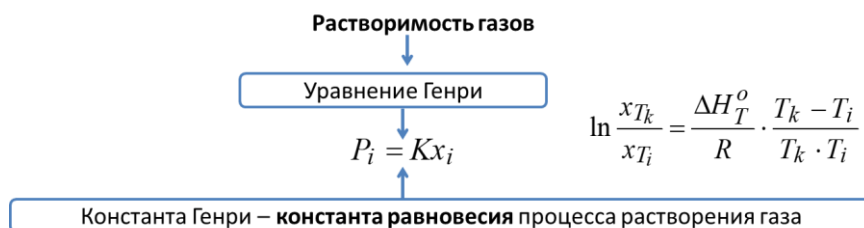


Рис. 25. Растворимость газов – закон Генри

На каждом этапе применение того или иного метода зависит от состава пластового флюида, свойств пласта, который в этом случае целесообразно рассматривать как коллоидную систему, и свойств вмещающей породы.

Представляется совершенно бесспорным, что при столь широком многообразии состояния остаточных запасов, а также при большом различии свойств нефти, воды, газа и проницаемости нефтенасыщенных зон пластов не может быть одного универсального метода увеличения нефтеотдачи.

Связь поверхностно-активных свойств и отдачи пласта

На нефтеотдачу пластов в значительной степени влияет удельная поверхность пород. Нефть гидрофобизует поверхность твердой фазы, и часть нефти, находящейся в пленочном состоянии, может быть удалена из пласта лишь специальными методами воздействия. **Нефтеотдача увеличивается с уменьшением поверхностного натяжения нефть/тв!**

Поверхностное натяжение характеризует избыток поверхностной энергии, приходящейся на 1 м² межфазной поверхности и равно работе, которую нужно совершить, чтобы увеличить площадь межфазной поверхности на единицу в обратимом, изобарно-изотермическом процессе:

$$W = \sigma \cdot \Delta s$$

Поверхностное натяжение можно рассматривать как работу переноса молекул из объема фазы на поверхность. Такой процесс должен сопровождаться разрывом межмолекулярных связей, следовательно, чем больше силы межмолекулярного взаимодействия (прочнее межмолекулярные связи), тем этот процесс требует большей энергии и тем больше величина поверхностного натяжения.

*неполярные жидкости → полярные жидкости → есть водородные связи
 → увеличивается величина поверхностного натяжения →*

Поверхностное натяжение нефтепродуктов зависит от их химического состава. При одинаковом числе углеродных атомов в молекуле наибольшим поверхностным натяжением обладают ароматические углеводороды, наименьшим – парафиновые. Нафтеновые углеводороды (циклоалканы) обладают промежуточным поверхностным натяжением. Из нефтепродуктов наименьшее поверхностное натяжение имеют авиационные бензины. Наибольшее – смазочные масла.

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

Следствия из уравнения адсорбции Гиббса

Влияние природы вещества

- 1) ПАВ накапливаются в поверхностном слое (положительная адсорбция);
- 2) ПИВ наоборот, уходят из поверхностного слоя (отрицательная адсорбция),
- 3) Для ПНВ адсорбция не наблюдается

Влияние концентрации ПАВ:

Увеличение концентрации ПАВ приводит к росту поверхностной активности и увеличению адсорбции. Зависимость адсорбции от концентрации описывают уравнениями Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ

Влияние полярности молекулы:

Уменьшение полярности молекулы приводит к росту поверхностной активности, следовательно, к увеличению адсорбции

Рис. 26. Фундаментальное уравнение Гиббса и влияние различных факторов на поверхностное натяжения

Использование поверхностно-активных свойств нефти для повышения отдачи пласта

Метод, заключающийся в нагнетании в скважину химического состава, состоящего из щелочи, ПАВ и полимеров. Удерживаемая в пласте нефть поступает на поверхность. В пласт нагнетают воду, которая вытесняет нефть, обеспечивая ее поступление в ствол скважины и далее на поверхность.

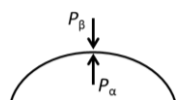
Использование ПАВ повышает эффективность заводнения; вода, обогащенная ПАВ, вытесняет нефть из коллекторов; ПАВ должны **понижать поверхностное** и межфазное натяжение, **смачивать и гидрофилизировать гидрофобные поверхности**, образовывать коллоидные структуры в объеме и в адсорбционных слоях и солиubilизировать в этих структурах нерастворимые до этого жидкости, уменьшать прочность твердых образований и изменять структурную вязкость нефти, разрушать вязкие обратные (водонефтные) эмульсии, образовывать легкие нефтеводяные эмульсии, стабилизировать их, а потом **в течение определенного периода**, в конце процесса – обеспечить **самопроизвольное разрушение с разделением водяной и нефтяной фаз**.

Снижение поверхностного натяжения между фазами, добавка ПАВ в воду снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через сужения пор, что увеличивает их скорость перемещения в пласте. Снижение межфазного натяжения приводит к уменьшению краевых углов смачивания, то есть увеличивается смачиваемость породы водой. Гидрофилизация в совокупности со снижением межфазного натяжения приводит к сильному ослаблению адгезионных взаимодействий нефти с породой.

Капиллярные явления

Капиллярные явления возникают в содержащих жидкость узких сосудах, у которых расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны поверхности жидкости (капиллярах). Кривизна возникает в результате взаимодействия жидкости со стенками сосуда из-за явлений адгезии и смачивания. Для описания капиллярных явлений используют понятие *внутреннего или капиллярного давления*.

Давление в двух объемных фазах, разделённых искривлённой поверхностью, в состоянии равновесия различно. Давление с вогнутой стороны поверхности всегда больше, чем с выпуклой стороны:



Возникающая разность давлений ΔP называется капиллярным давлением:

$$\Delta P = P_{\alpha} - P_{\beta}$$

где P_{α} – давление в фазе с вогнутой стороны поверхности раздела; P_{β} – давление в фазе с выпуклой стороны поверхности раздела.

Капиллярное давление зависит от радиуса кривизны (R) поверхности раздела фаз и вычисляется по уравнению Лапласа–Юнга, которое для поверхности с постоянным радиусом кривизны (сфера или сферический сегмент) имеет вид:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

а для эллипсоидной поверхности с главными радиусами кривизны r_1 и r_2

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Важным следствием явления смачивания и наличия капиллярного давления является поднятие (или опускание) жидкости, граничащей с газообразной фазой и находящейся в капилляре.

Если материал капилляра является частично лиофильным ($\cos\theta > 0$), то $h > 0$ то это препятствуют вытеснению нефти, в области водонефтяного контакта возникает капиллярное давление, которое приводит к возникновению процессов капиллярного пропитывания.

Капиллярное давление, развиваемое в каналах небольшого сечения, больше, чем в крупных порах. В результате этого на водонефтяном контакте возникают процессы противоточной капиллярной пропитки - вода по мелким порам *проникает* в нефтяную часть пласта, по крупным порам нефть *вытесняется* в водоносную часть.

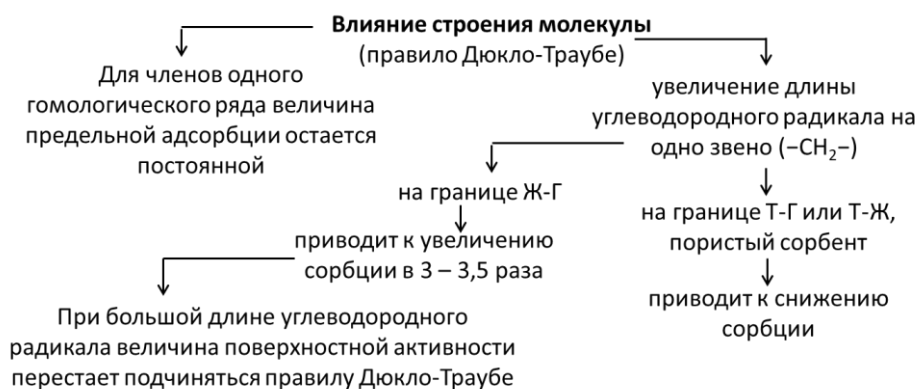


Рис. 27. Влияние строения молекулы на сорбцию

Интенсивность этого процесса зависит от свойств пластовой системы, а также от соотношения внешних и капиллярных сил. Когда внешние силы велики (т. е. когда перепад давления в пласте, под действием которого нефть вытесняется водой, достаточно высокий), фронт может передвигаться настолько быстро, что вследствие гистерезисных явлений в гидрофильном в статических условиях пласте наступающие углы: смачивания становятся: близкими или больше 90° .

Модуль 4. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов

Использование каталитических реакций при промышленной подготовке газа и как теоретические основы получения синтетической нефти

Газификация топлива

Газификацию твердых топлив можно рассматривать как неполное окисление углерода. Наиболее часто окислителями служат O_2 , CO_2 и водяной пар. Для газификации пригодны любое горючее вещество: уголь, нефтеотходы, газ, бытовые отходы, торф, древесина, аграрные отходы и т.д. В указанной последовательности снижается «популярность» сырья для газификации. В настоящее время промышленное значение имеет природный или попутный газ, уголь и, отчасти, нефтяные отходы. При газификации получают синтез-газ (смесь CO и водорода), как примеси/побочный продукт образуется углекислый газ, оксиды серы и азота, водород. Хотя процесс газификации можно вести с целевым получением именно водорода.

Синтез газ можно использовать в двух направлениях: чисто как топливный элемент, например, для получения электроэнергии на ТЭЦ либо методами органического синтеза, через стадию получения метанола, получать моторные топлива – бензин, дизель, керосин, смазочные масла и т.д. Пока масла и смазки выгоднее получать из нефти.

Газификация твердого топлива

Газификация твердого топлива – процесс неполного его сгорания. При реализации процесса газификации параллельно идет около восьми реакций:

- 1) $2C + O_2 = 2CO$;
- 2) $C + CO_2 = 2CO$ (равновесие Будуара);
- 3) $C + H_2O = CO + H_2$ (сам синтез-газ);
- 4) $C + O_2 = CO_2$;
- 5) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (образование водорода);
- 6) $C + 2H_2 = CH_4$;
- 7) $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$;
- 8) $2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$;
- 9) $CH_4 + H_2O = CO + H_2$ (синтез-газ)

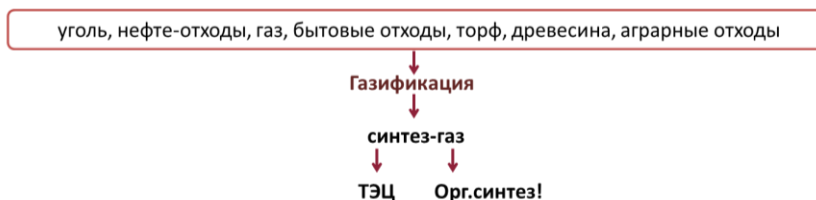


Рис. 28. Реакции газификации

Основная масса газогенераторных установок работает в странах Азии, точнее, в Китае. Получаемый синтез-газ используют по указанным двум направлениям: топливо и некоторая часть – на орг.синтез.

Газификация как процесс изобретена в Германии. Этой же стране принадлежат первые технические решения – печь Винклера, например, которая с теми или иными изменениями фигурирует в конструкторских разработках других стран. Технические решения газификации твердого топлива отличаются режимом его горения, который в свою

очередь сильно зависит от вида, свойств и качества сырья, например, угля, качества и свойств золы, получаемой при сжигании и т.п.

Вторичная переработка Газификация твердого топлива 

Типы газогенераторов

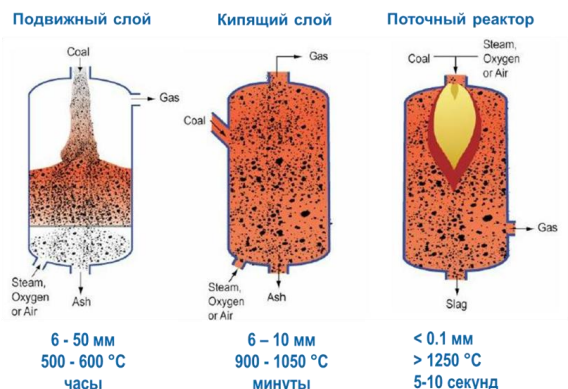
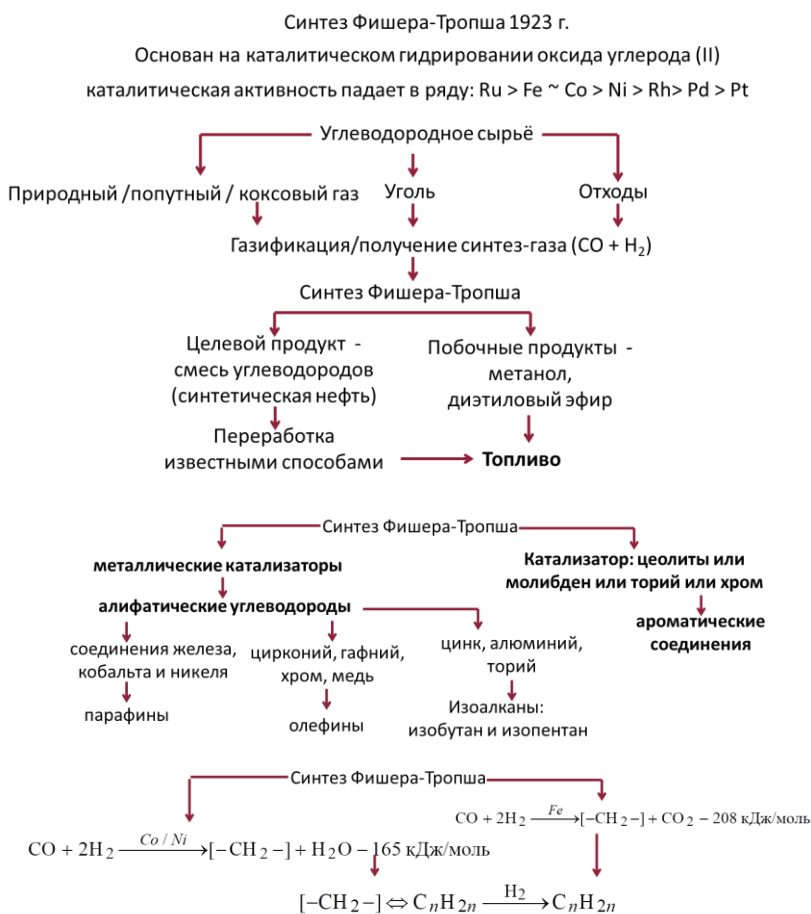


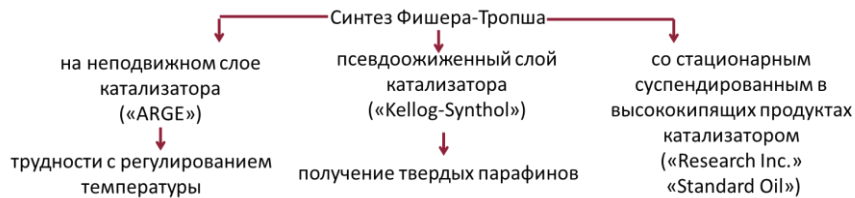
Рис. 29. Типы газогенераторов

Глубокая переработка синтез-газа основана, в первую очередь, на совокупности нескольких каталитических процессов – получения метанола и превращения метанола в топливо.

Синтез Фишера-Тропша



Отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой важнейшую проблему при проектировании промышленных установок синтеза ФТ



Классификация катализа и каталитических реакций

По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе – гомогенный катализ. Когда каталитическая система включает несколько фаз гетерогенный катализ. В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым катализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие три класса:

1) гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму; протекает по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производство водорода и синтез газов, метанола, элементарной серы)

Каталитической активностью в отношении таких реакций обладают переходные металлы (с незаполненными *d*- или *f*-оболочками) первой подгруппы (Cu, Ag) и восьмой группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др.

2) гетеролитический (ионный) катализ — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия; протекает по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.)

Гетеролитический, или так называемый ионный, катализ, имеет место в каталитических реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, алкилирования, деалкилирования, полимеризации углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, гидролиза и многих других химических и нефтехимических процессах.

К катализаторам ионных реакций относят жидкие и твердые кислоты и основания (по этому признаку гетеролитический катализ часто называют кислотно-основным):

H₂SO₄, HF, HCl, H₃PO₄, HNO₃, CH₃COOH, AlCl₃, BF₃, SbF₃, окислы алюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

3) **гидрокаталитические реакции** могут протекать как по гомолитическому пути разрыва химической связи, так и по гетеролитическому; протекают по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрообессеривание, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

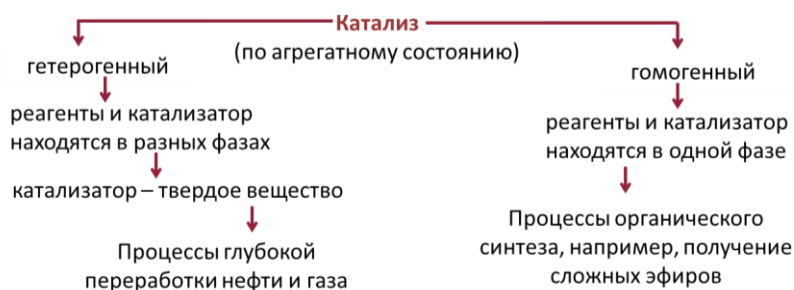


Рис. 29. Классификация катализа

Свойства/характеристики катализаторов

Активность катализатора

определяется удельной скоростью данной каталитической реакции, т. е. количеством продукта, образующегося в единицу времени на единицу объема катализатора или реактора.

Селективность катализатора

Селективность катализатора – свойство катализатора ускорять химическое превращение только в одном направлении. Селективность катализатора зависит от условий проведения и степени завершенности процесса. Селективность является важным технологическим свойством катализатора, т.к. ее повышение позволяет уменьшить количество побочных веществ, а значит снизить количество отходов производства и повысить качество конечного продукта. Различают дифференциальную и интегральную селективность. **Интегральная селективность** – доля реагента, превратившегося в целевой продукт. **Дифференциальная селективность** – отношение скорости образования целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям. В нефтепереработке иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например таких, как бензин/газ, бензин/кокс или бензин/газ + кокс.

Стабильность

является одним из важнейших показателей качества катализатора, характеризует его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технологическое оформление, расход катализатора, материальные и экономические затраты, вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические показатели процесса и др.

В процессе длительной эксплуатации катализаторы с определенной интенсивностью претерпевают физико-химические изменения, приводящие к снижению или потере их каталитической активности (иногда селективности), т. е. катализаторы подвергаются физической и химической дезактивации.

Физическая дезактивация (спекание) катализатора

происходит под воздействием высокой температуры (в некоторых каталитических процессах) и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции.

Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента (в результате рекристаллизации — коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

Химическая дезактивация катализатора

обуславливается:

1) отравлением его активных центров некоторыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядом (например, сернистыми соединениями в случае алюмоплатиновых катализаторов риформинга);

2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается каталитическая активность после регенерации катализатора, различают соответственно обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации катализатор в конечном счете «старееет» и приходится выгружать его из реактора.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга

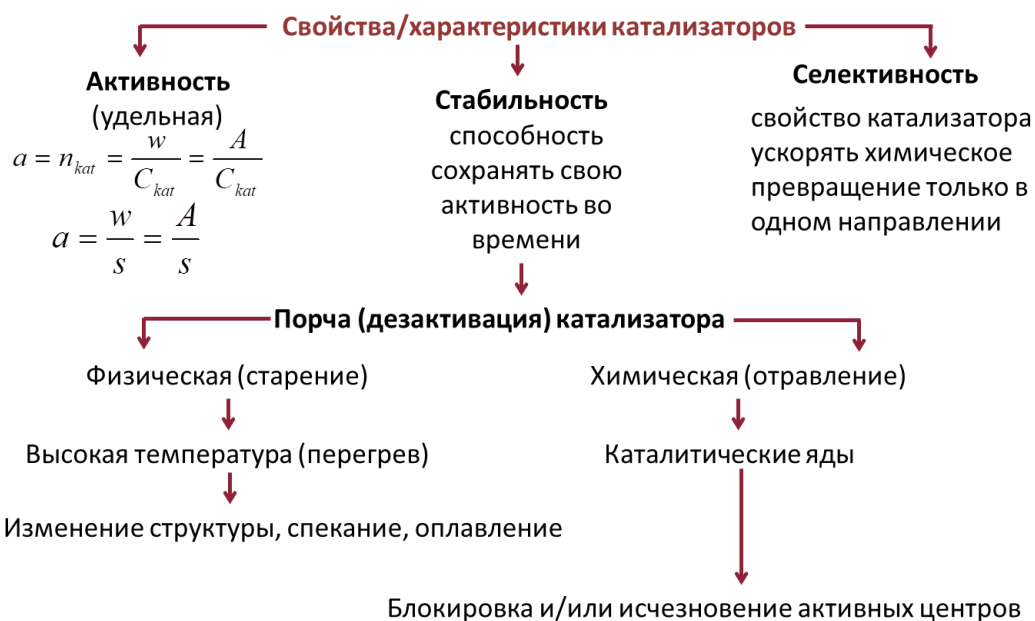


Рис. 30. Свойства и характеристики катализаторов

Носитель и модификатор

Цели введения **модификаторов** разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение механических и структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу и пористую структуру поверхности катализатора.

Пример:

Так, Co или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей активностью, но исключительно чувствительны к отравляющему действию сернистых соединений. Mo в отношении этой реакции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют Mo и Co или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетероорганических соединений нефтяного сырья.

Подбором **носителя** достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. В качестве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и другие природные и синтетические материалы.



Рис. 31. Применение катализа в глубокой переработке нефти

Требования к гетерогенным катализаторам

- 1) высокая каталитическая активность;
- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
- 3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том, или ином методе регенерации;
- 5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
- 6) оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора;
- 7) небольшие экономические затраты на производство катализатора.

Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора.

Гетеролитический катализ. Каталитический крекинг

Еще в 1919–1920 гг. академиком Н. Д. Зелинским была предложена идея осуществления низкотемпературного каталитического крекинга ($\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) нефтяного сырья на хло-

риде алюминия. На основе его работ была создана и испытана установка по получению бензина

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля

Основное целевое назначение каталитического крекинга — производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов — сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов — как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава (от 350 до 500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлейс температурой конца кипения от 540 до 620 °С. На специально запроектированных установках каталитическому крекингу подвергают остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси.

к сырью процесса предъявляются следующие требования:

— практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на октановое число бензина;

— ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;

— ограниченная температура конца кипения (от 500 до 620 °С), что обуславливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смола и асфальтены) и гетероорганических соединений и металлов.

Наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса.

К компонентам, **обратимо дезактивирующим катализаторы** крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей молекулярной массы.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к **необратимо дезактивирующим** компонентам сырья крекинга.

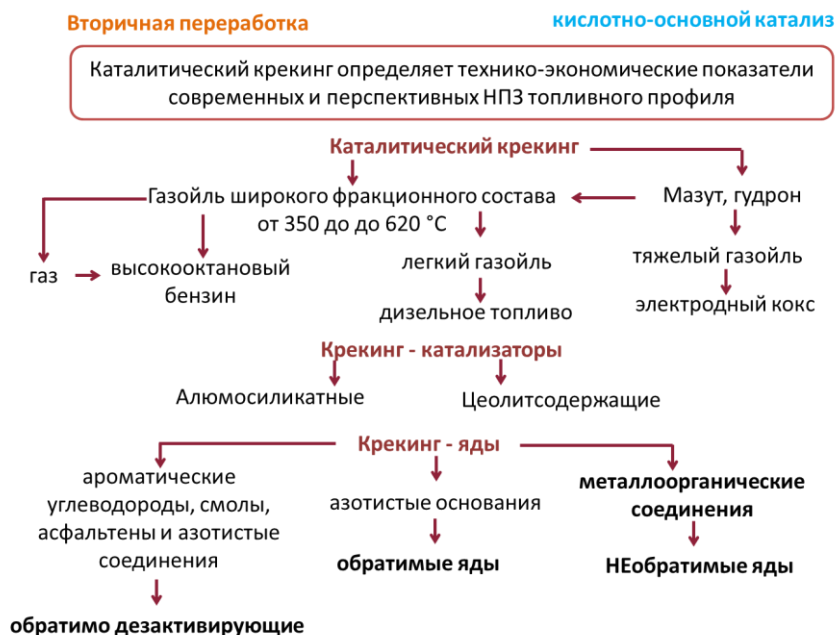


Рис. 32. Каталитический крекинг и каталитические яды

Процессы гомолитического (окислительно-восстановительного) катализа

промышленное применение получили следующие:

- 1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
- 2) окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса);
- 3) окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
- 4) гидрирование-дегидрирование нефтяных фракций.

Паровая конверсия углеводородов

Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по реакции $C_nH_m + nH_2O = nCO + (n + 0,5m)H_2$ и $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырье — метан. Паровую конверсию оксида углерода проводят в две ступени: сначала при температуре от 480 до 530 °C на среднетемпературном железо-хромовом катализаторе, затем при температуре от 400 до 450 °C на низкотемпературном цинк-хром-медном катализаторе. Сырье (природный или нефтезаводской газ)

Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса)

Сероводород, получаемый с гидрогенизационных процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газоконденсатов и установок аминной очистки нефтяных и природных газов, обычно используют на НПЗ для производства элементной серы, иногда для производства серной кислоты. Наиболее распространенным и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса. Процесс Клауса осуществляется в две стадии. 1) стадия термического окисления сероводорода до диоксида серы: $H_2S + 3/2O_2 = SO_2 + H_2O + (0,53 - 0,57)$ МДж/моль; 2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы: $2H_2S + SO_2 = 3/nS_n + 2H_2O + (0,087 - 0,154)$ МДж/моль.

Традиционным катализатором в процессе Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе оксида алюминия.

Окислительная демеркаптанизация

газовых конденсатов из месторождений, прилегающих к прикаспийской впадине. Ряд из них, например оренбургский, карачаганакский и астраханский газоконденсаты, характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (от 40 до 70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (от 0,8 до 1,5 %). По этому признаку их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно-активного углеводородного сырья. Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется преимущественно в головных фракциях газоконденсатов — сжиженных газах и бензинах

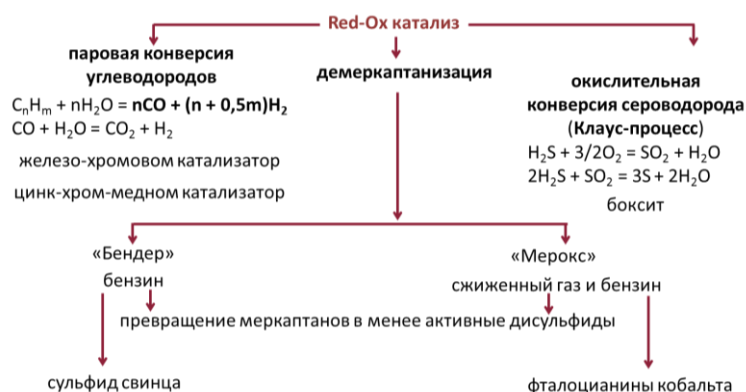


Рис. 33. Применение катализа для удаления сернистых примесей

«Бендер-процесс» используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивного топлива от меркаптанов при малом их содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора — сульфид свинца.

«Мерокс-процесс» применяется преимущественно для демеркаптанизации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в следующие три стадии: 1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи: $RSH + NaOH = RNa + H_2O$; 2) превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха: $2RNa + 1/2O_2 + H_2O = RSSR + 2NaOH$; 3) перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха: $2RSH + 1/2O_2 = RSSR + H_2O$

Наиболее активными и распространенными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлоорганические внутрикомплексные соединения — хелаты) в растворе щелочи или нанесенные на твердые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

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 нефтегазовом деле»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

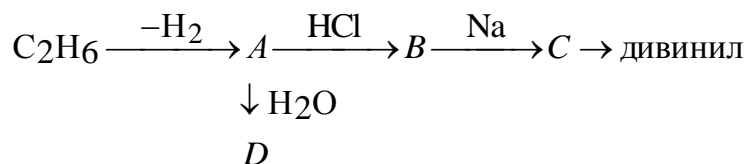
Объем программы: 36 часов

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Модуль 1. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида

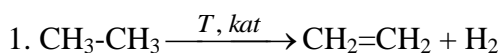
Практическое занятие 1. Закономерности превращения органических веществ – основа формирования пластового флюида.

Задание 1. Составить цепочку химических превращений органических веществ:



Реакции следует уравнивать, а также показать условия проведения процессов (температура, катализатор и т.д.), вещества назвать по систематической номенклатуре.

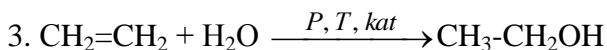
Решение



C_2H_6 – этан; вещество A – этилен; реакция дегидрирования этана.



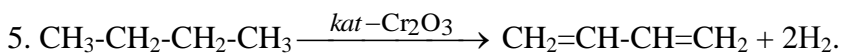
Вещество B – хлорэтан; реакция гидрогалогенирования.



Вещество D – этанол; реакция гидратации.



Вещество C – бутан; реакция Вюрца.



Дивинил – 1,3-бутадиен; реакция дегидрирования.

Задание 2. Из этилового спирта массой 18,4 г по методу Лебедева получили 4,0 л дивинила, измеренных при нормальных условиях. Вычислить объёмную долю выхода дивинила.

Решение

1. Процесс получения бутадиена-1,3 из этилового спирта по методу Лебедева идёт по реакции $2\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} = \text{CH}_2=\text{CH-CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

2. Количество вещества этанола, вступившего в реакцию

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}} = \frac{18,4}{46} = 0,4 \text{ моль.}$$

3. По реакции [1]: $n_{\text{C}_4\text{H}_6} = 1/2 \cdot n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 0,5 \cdot 0,4 = 0,2 \text{ моль.}$

4. Объём паров дивинила при н.у.: $V_{\text{C}_4\text{H}_6}^T = n_{\text{C}_4\text{H}_6} \cdot V_M = 0,2 \cdot 22,4 = 4,48 \text{ л.}$

5. Объёмная доля выхода продукта:

$$\varphi_{\text{C}_4\text{H}_6} = \frac{V_{\text{C}_4\text{H}_6}^{\text{пр}}}{V_{\text{C}_4\text{H}_6}^T} \cdot 100\% = \frac{4,40}{4,48} \cdot 100 = 89,3 \%$$

Практическое занятие 2. Уравнения состояния идеального и реального газа; закономерности растворимости газа в жидкости

Пример 1. Определить теплоту, работу и внутреннюю энергию при изобарном расширении 57,3 г азота от 0,05 до 0,1 м³ при давлении 1 атм. и начальной температуре $T_i = 25^\circ\text{C}$.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость азота при постоянном объеме. Молекула азота – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить теплоемкость азота при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = 20,775 + 8,31 = 29,085 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. Определить конечную температуру азота, пользуясь уравнением состояния газа при изобарном расширении $V/T = \text{const}$:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_k}{T_k} \Rightarrow T_k = \frac{V_k}{V_i} T_i = \frac{0,1}{0,05} 298 = 596 \text{ K.}$$

5. Вычислить количество теплоты:

$$\Delta H = nC_P(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 29,085 \cdot (596 - 298) = 17733,36 \text{ Дж.}$$

6. Определить работу расширения газа:

$$W = P(V_k - V_i) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 5065 \text{ Дж.}$$

7. Вычислить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - P(V_k - V_i) = 17733,36 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 12668,36 \text{ Дж.}$$

Пример 2. Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изохорном нагревании 57,3 г оксида углерода (II) от 25 до 100°C при исходном давлении 1 атм.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (II) – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе $P/T = \text{const}$)

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_k}{T_k} \Rightarrow P_k = P_i \frac{T_k}{T_i} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{373}{298} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q_V = nC_V(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 20,775 \cdot (373 - 298) = 3187,9 \text{ Дж.}$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.
 6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии, следовательно,

$$\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж.}$$

Пример 3. Определить состав воздуха, растворенного в воде (в молярных процентах) при температуре 298 К и общем давлении $P=0,1$ МПа.

Решение.

Исходные данные и результаты расчетов сведены в таблице.

Газы	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
V ₁ , % (об.)	78,16	20,60	0,90	0,04
x' _i	0,7816	0,2060	0,009	0,0004
K _{погл}	0,236	0,491	0,560	16,9
K _{раств}	0,257	0,536	0,611	8,43
p _i , МПа	0,078	0,021	9·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵
V ₂ , м ³	0,0201	0,0112	5,5·10 ⁻⁴	7,4·10 ⁻⁴
x'' _i , %	61,6	34,45	1,69	2,26
x'' _i /x' _i	0,79	1,64	1,87	56,5

x'_i - мольные доли газов в атмосферном воздухе вычислены по формуле:

$$x'_i = \frac{V_i}{100}$$

K_{раств} – коэффициент растворения вычислен по формуле

$$K_{\text{раств}} = K_{\text{погл}} \cdot \frac{T}{273}$$

Парциальное давление газов в атмосферном воздухе вычислено по формуле:

$$p_i = p_{\text{общ}} \cdot x'_i,$$

где p_{общ} – общее давление, равное 0,1 МПа

По закону Генри определяют объемы газов, растворенных в 1 м³ воды:

$$V_2 = K_{\text{раств}} \cdot p_i$$

Общий объем газов, растворенных в воде:

$$V_{2\Sigma} = \sum V_{2i} = 0,0201 + 0,0112 + 5,5 \cdot 10^{-4} + 7,4 \cdot 10^{-4} = 0,0326 \text{ м}^3$$

Определяют состав воздуха, растворенного в воде (в молярных процентах):

$$x''_i = \frac{V_{2i}}{V_{2\Sigma}} \cdot 100\%$$

Сопоставление данных о составе атмосферного воздуха и воздуха, растворенного в воде, x''_i/x'_i , свидетельствует о том, что последний резко обогащен CO₂ и примерно одинаково обогащен кислородом и аргоном при уменьшении содержания азота.

Модуль 2. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов

Практическое занятие 1. Классификация нефтяных дисперсных систем, их устойчивость и реологические свойства

Классификация НДС

Основными причинами существования дисперсной фазы в нефтяных системах являются межмолекулярные взаимодействия (ММВ) и фазовые переходы.

ММВ обуславливают склонность к ассоциации (от англ. association – объединение) углеводородных и неуглеводородных компонентов. Если наличие ММВ является достаточным условием формирования ассоциата (дисперсной частицы НДС), то необходимое условие его существования как единого целого заключается в превышении энергии ММВ над энергией теплового движения молекул:

$$E_{\text{ММВ}} > 1,5 kT, \text{ где } k - \text{ постоянная Больцмана.}$$

При нормальных условиях энергия теплового движения составляет 3,5 кДж/моль и находится на уровне самых слабых взаимодействий в системе. Таким образом, в нефтяных системах есть реальные предпосылки для образования ассоциатов из углеводородных и неуглеводородных соединений.

Основные признаки дисперсного состояния нефтяных систем: гетерогенность, дисперсность и степень межфазного взаимодействия на границе раздела фаз (лиофильность).

Классическим признаком любых дисперсных систем, в том числе нефтяного происхождения, служит обычно различие агрегатных состояний дисперсной фазы и дисперсионной среды, т.е. гетерогенность. В таблице 1 приведена Классификация нефтяных дисперсных систем (НДС) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Классификация нефтяных дисперсных систем (НДС) по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние дисперсной фазы		Условное обозначение	Тип НДС	Примеры
дисперсионной фазы	дисперсионной среды			
Твердая 1	Твердая 2	т1 \ т2	твердые структуры	Нефтяной углерод различной степени анизотропности
Жидкая	Твердая	ж \ т	твердые эмульсии	Петролатум, гач
Газообразная	Твердая	г \ т	твердые пены	Нефтяной углерод, кокс
Твердая	Жидкая	т \ ж	суспензии, золи, гели	Крекинг остатки, смола пиролиза, мазут, гудрон
Жидкая 1	Жидкая 2	ж1 \ ж2	жидкие эмульсии	Система «масло-растворитель» вблизи критической температуры растворения
Газообразная	Жидкая	г \ ж	газовые эмульсии, пены	Нефтяное сырье в процессе перегонки
Твердая	Газообразная	т \ г	аэрозоли	Измельченный технический углерод
Жидкая	Газообразная	ж \ г	аэрозоли	Туман, образованный каплями жидких углеводородов в газах

Однако заметим, что в большинстве случаев реальные нефтяные системы в процессах добычи, транспортировки, переработки и применения являются полигетерогенными, т.е. состоят из трех и более фаз. Например, нефть в процессе атмосферной перегонки представляет собой НДС с дисперсной фазой двух типов – газовой, возникающей за счет кипения низкокипящих компонентов, и твердой – из-за присутствия природных асфальтенов.

Дисперсное строение тяжелых фракций (битумов) было установлено более 100 лет назад Нелленштайном, в то время как коллоидное строение более легких дистиллятных топливных фракций установлено относительно недавно, благодаря применению метода электронной микроскопии высокого разрешения и криотехники.

Связнодисперсные нефтяные системы типа золей с высокой концентрацией дисперсной фазы принято называть гелями. К ним относят, в частности, при нормальных условиях высоковязкие нефти, природные битумы и некоторые виды окисленных битумов. В состояние геля можно перевести при охлаждении обычные нефти.

Нефтяные суспензии — это средне- и грубодисперсные НДС. Примерами суспензий в свобододисперсном состоянии являются нефти, содержащие кроме диспергированных асфальтенов парафиновые частицы; НДС, образующиеся в процессе деасфальтизации гудронов, выделения асфальтенов из нефтяных остатков.

Перейдем к другому признаку классификации НДС – по степени дисперсности D (величина, обратная размеру частиц r).

Общепринятым является положение о том, что верхним пределом коллоидной степени дисперсности является такой размер частиц, при котором сохраняется понятие о фазе и система остается гетерогенной. Наименьшая дисперсная частица из низкомолекулярных соединений должна включать не менее 20-30 молекул с размером 1-6 нм. По общепринятой классификации высокодисперсные частицы с размерами от 1-6 нм до 1000–5000 нм, способные участвовать в броуновском движении, относятся к коллоидным.

Классификация НДС – по степени дисперсности D (величина, обратная размеру частиц r).

Состав частиц дисперсной фазы		Тип НДС	Примеры
Внутренней части	Сольватного слоя		
Карбены, карбоиды	Полициклические арены	Необратимые НДС	Мальты, нефтяные пеки, смолы пиролиза
Асфальтены	Полициклические арены, смолы	Гели и золи	Масляные фракции, Нефтяные остатки
Высокомолекулярные парафины	САВ	Гели и золи	Нефти, нефтяные фракции при охлаждении
Пузырек газовой фазы из низкокипящих компонентов	Высококипящие компоненты	Газовые эмульсии	Нефти, нефтяные фракции при кипении

Верхний предел размера грубодисперсных частиц определяется их склонностью к седиментации в разбавленных НДС и составляет 50–100 мкм.

По дисперсности разбавленные (объемная концентрация дисперсной фазы ϕ составляет до 1 %) свобододисперсные нефтяные системы подразделяют на три основные группы:

- ультрамикрогетерогенные (размер наночастиц от 1 до 100 нм);
- микрогетерогенные (размер частиц от 100 до 10000 нм);
- грубодисперсные (размер частиц >10000 нм).

Дисперсность приводит к резкому увеличению поверхности раздела фаз между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для оценки межфазной границы раздела фаз используют удельную величину

$$S_{\text{уд.}} = S / M, [\text{м}^2 / \text{кг}]$$

где S – поверхность раздела фаз и M – масса дисперсной фазы.

Для частиц одного и того же размера r

$$S_{\text{уд.}} = S_1 n,$$

где n – число частиц в 1 кг дисперсной фазы, S_1 – поверхность одной частицы.

С увеличением степени дисперсности усиливаются молекулярно-кинетические факторы, интенсифицируются диффузионные процессы, возрастает седиментационная устойчивость, ускоряются физико-химические процессы на границе раздела фаз и др. Таким образом, степень дисперсности является одним из важнейших количественных показателей НДС, определяющих их физико-химические и технологические свойства.

Водно-нефтяные эмульсии

Классическим примером НДС являются водно-нефтяные эмульсии, они наиболее изучены и часто встречаются в практике нефтяного дела. Водно-нефтяные эмульсии прямые (масло/вода) и обратные (вода/масло) образуются при добыче, промышленной подготовке, а также при приготовлении нефтепродуктов типа водно-топливных эмульсий, смазочно-охлаждающих жидкостей. Разделение водно-нефтяных эмульсий составляет суть процессов обезвоживания и электрообессоливания на промыслах и в электрообессоливающих установках ЭЛОУ.

По концентрации дисперсной фазы эмульсии бывают разбавленные (до неск. %), концентрированные (до 70 %) и высококонцентрированные (свыше 70 %). Различают лиофильные и лиофобные эмульсии

Способ получения лиофобных эмульсий заключается в энергетически затратном принудительном эмульгировании одной фазы в другой. Работа диспергирования при образовании сферической капли определяется величиной

$$a = 4\pi r^2 \sigma.$$

Уменьшение работы диспергирования обеспечивается применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) за счет снижения межфазного натяжения σ на границе раздела фаз.

При эмульгировании одной фазы в другой действует правило Банкрофта: дисперсионной средой становится та, в которой лучше растворимо поверхностно-активное вещество, следовательно, водорастворимые ПАВ – это стабилизаторы прямых эмульсий, а маслорастворимые ПАВ – это стабилизаторы обратных эмульсий.

К природным ПАВ относят нефтяные кислоты, фенолы, смолы, асфальтены. Природные ПАВ являются стабилизаторами водно-нефтяных эмульсий. Они способствуют образованию структурно-механического барьера на поверхности глобул воды и препятствуют их коалесценции (слиянию), предшествующей разделению эмульсии на макрофазы. Механизм действия деэмульгаторов (специально синтезированных веществ, применяющихся для деэмульсации водно-нефтяных эмульсий) заключается в вытеснении за счет более высокой поверхностной активности с поверхности глобул воды молекул природных ПАВ и разрушении структурно-механического барьера

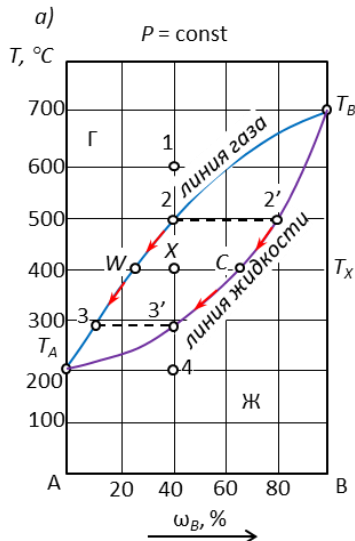
Образование мицелл происходит при кооперативном связывании между собой молекул ПАВ в узком интервале концентраций, превышающих критическую концентрацию (ККМ). В результате мицеллообразования резко изменяется ряд свойств раствора

Практическое занятие 2. Диаграммы состояния жидкость-газ как основа технических решений дегазации нефти, разделения смеси газов

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 количество фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы
						ТН	ТК	



Проекция изобарического сечения 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_d 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:

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

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.

Характеристика отдельных фигуративных точек диаграммы

Точка	Исходный состав системы, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное количество фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы $F=K-\Phi+1$
						T_H	T_K	
1	40	1	Г	40	100	500	300	2
2	40	2	Г	40	Г=Ж	500	300	1
			Ж	80				
X	40	2	Г	20	60	500	300	1
			Ж	60	40			
4	40	1	Ж	40	100	500	300	2

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 нефтегазовом деле»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

Модуль 3. Химический инжиниринг технологий повышения отдачи пласта

Кинетика и термодинамика сорбции на пористом носителе

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 отставляют 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

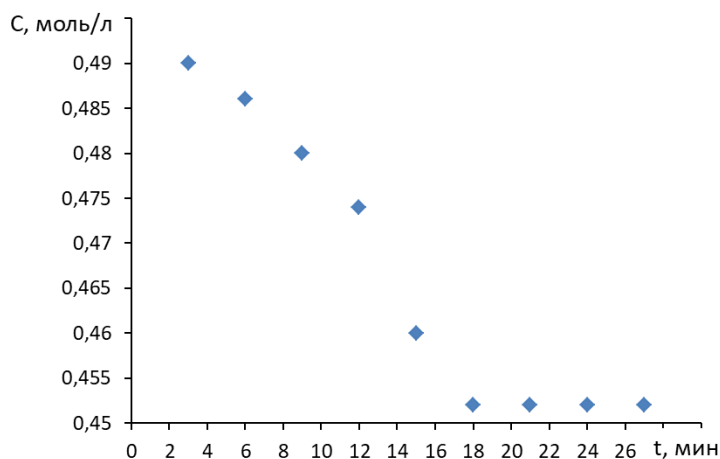
1. Заполняют таблицу, где концентрацию кислоты вычисляют по формуле

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

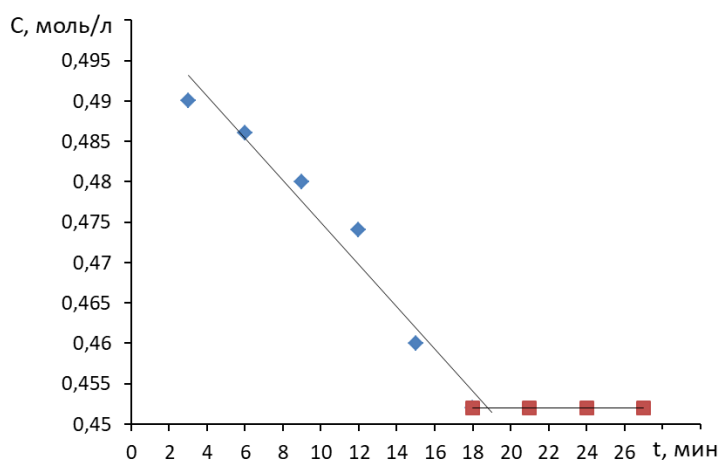
Таблица 1 – Изменение концентрации карбоновой кислоты в зависимость от продолжительности перемешивания

№ 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.



3. Выявляют продолжительность 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, м^3 ; 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	$zV_{пр}$	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 вещества в растворе, моль/л; C_0 – исходная концентрация вещества 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:

$$n_t = C_z (V_0 - zV_{пр}),$$

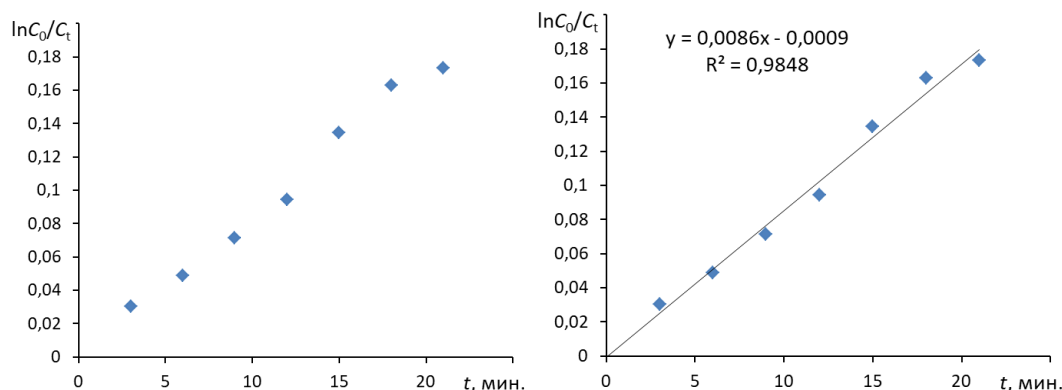
где $V_{пр}$ – объем пробы, отобранный для последующего определения концентрации, $V_{пр} = 5$ мл; z – номер пробы.

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

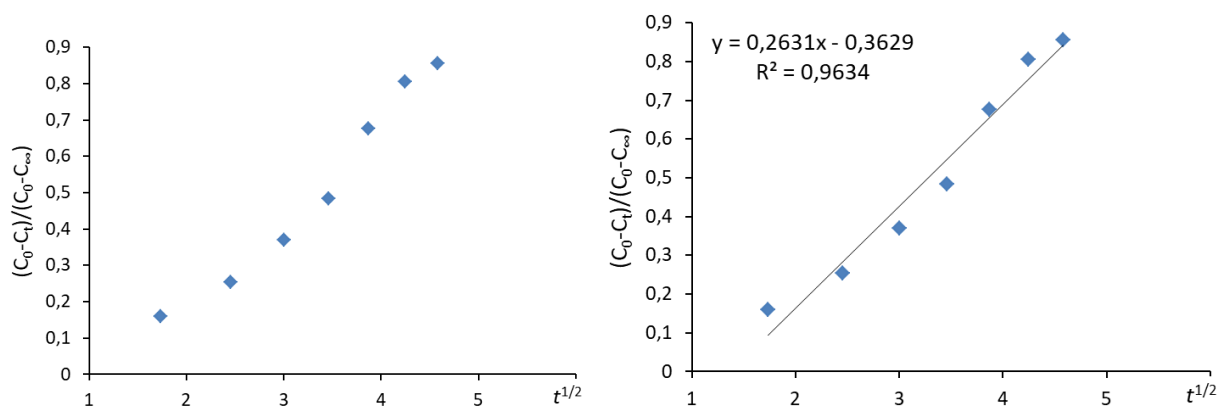
$$C_\infty = \frac{n_\infty}{V_0};$$

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 4.4 и выбрать вариант с R^2 более близким к 1 (в примере лимитирующей стадией является процесс внешней диффузии).

При линейной зависимости $\ln(C_0/C_t) = f(\tau)$ 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 капель 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

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.

6. Результаты анализа проб кислоты

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

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.

Полученное значение занести в строку 1 графы « C_0 » таблицы данных для построения изотерм адсорбции.

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

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.

Полученные значения занести в графу « C^* » таблицы данных для построения изотерм адсорбции.

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

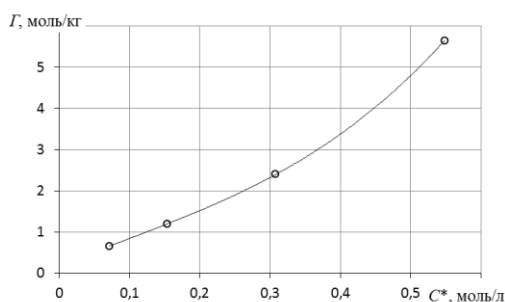
$$\Gamma = \frac{\Delta C V}{m_s},$$

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

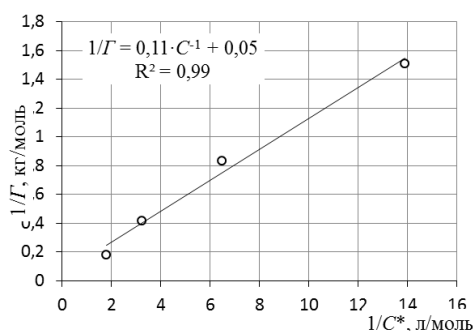
6. Заполнить таблицу таблицы данных для построения изотерм адсорбции.

№	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 $\Gamma = f(C)$.



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



9. По уравнению линии тренда определить константы уравнения Ленгмюра Γ_∞ и K (в рассмотренном примере: $\frac{1}{\Gamma_\infty} = 0,05$; $\frac{1}{\Gamma_\infty K} = 0,11$).

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 длины 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. Современные методы и подходы формирования малоотходных технологий: способы утилизации попутного и кислых газов

Фракционная разгонка: анализ диаграммы состояния, условия выделения фракций, апробация в лабораторном и укрупнённом масштабе

Лабораторная работа «Фракционная разгонка»

Сущность метода

Кривая разгонки представляет собой зависимость температуры кипения от объёма отгона. Её получают, выполняя простую перегонку и отмечая изменение температуры кипения при определенном шаге объёма отгона, например, каждые 5 или 10 мл. Перегонку заканчивают, когда объём отгона составит от 95 до 98 % от исходного объёма пробы. Опасность!! Досуха отгонять нельзя!! При анализе кривой разгонки устанавливают

а) фракционный состав смеси по разности температур кипения ее отдельных компонентов;

б) условия (например, температурный режим) более детальной фракционной разгонки;

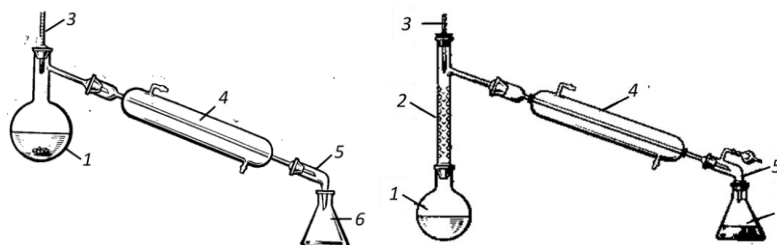
в) режим работы автоматических аппаратов

Цель работы

Изучить особенности перегонки двухкомпонентной системы; составить материальный баланс процесса перегонки.

Оборудование и реактивы

Аппарат для разгонки нефти и нефтепродуктов в ручном режиме (колба Вюрца, прямой холодильник, мерный цилиндр, термометр); проба для разгонки. Схематично варианты установки, собранной из стеклянных частей, показана на рисунках. Для лучшего разделения фракций установку дополняют дефлегматором.



Варианты установки простой перегонки. 1 – круглодонная колба или колба Вюрца, 2 – дефлегматор, 3 – термометр, 4 – холодильник, 5 – аллонж, 6 – приемник.

Выполнение работы

1. В круглодонную колбу мерным цилиндром отбирают 100 мл исследуемой смеси.
2. К пробе в круглодонной колбе добавляют кусочки пористого кирпича или пемзы – кипелки (кипяильники) для обеспечения равномерного кипения жидкости и предотвращения ее выброса.
3. Горло колбы закрывают пробкой с термометром. «Нос» термометра должен быть расположен правильно: примерно на 10 мм ниже бокового отвода колбы.
4. Колбу с пробой и термометром присоединяют к холодильнику.
- 4(а) на холодильник подают охлаждающую жидкость
5. Устанавливают приемник – мерный цилиндр – на выходе из холодильника.
6. Размещают под колбой и включают нагревательное устройство.

7. Дожидаются начала кипения жидкости в колбе, отмечают и записывают значение температуры.

8. Отмечают падение первой капли отгона, отмечают и записывают значение температуры. Внимание! Температура отгона первой капли – один из очень важных показателей!!!

9. Продолжают процесс, отмечая значение температуры каждые 5 мл отгона. Результаты измерения температуры заносят в таблицу протокола лабораторной работы.

10. После отгона 95 % жидкости (95 мл) нагрев пробы прекращают.

11. После того, как установка остынет, прекращают подачу охлаждающей жидкости на холодильник, колбу отсоединяют от холодильника, снимают термометр, чистят установку.

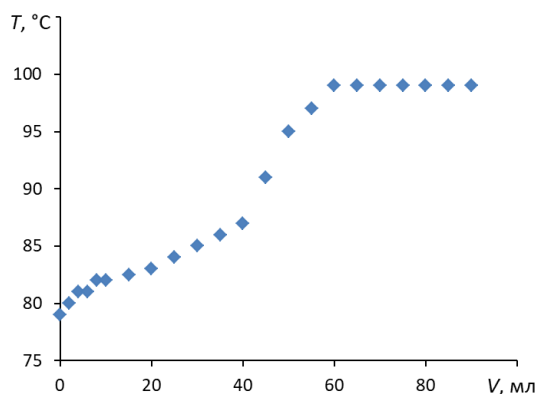
Содержание протокола лабораторной работы

Таблица экспериментальных данных

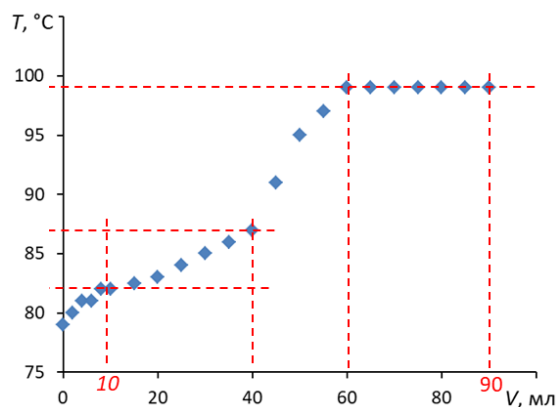
	Температура, °С	Объем отгона, мл	Температура, °С
начало кипения		45	
падение 1 капли		50	
Объем отгона, мл		55	
5		60	
10		65	
15		70	
20		75	
25		80	
30		85	
35		90	
40		95	

Обработка результатов эксперимента

1. По данным таблицы экспериментальных данных построить кривую разгонки в координатах $T, ^\circ\text{C}$ – объем отгона, мл.



2. По ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки определить температуры кипения фракций.



В показанном на рисунке примере, первая фракция объемом 30 мл = 40 – 10 отгоняется в интервале температур от 82 до 87 °С; вторая фракция кипит при температуре 98 °С, ее объем составляет 100 – 60 = 40 мл.

3. По количествам отогнанных фракций определить количественное соотношение компонентов в смеси (в объемных долях) по формуле

$$\varphi = \frac{V_i}{V_{\Sigma}} \cdot 100\% .$$

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.

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 нефтегазовом деле»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 36 часов

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?
6. При каких условиях, согласно правилу Юм-Розери, возможно образование твердого раствора замещения?
7. Как влияет образование твердого раствора замещения на кристаллическую структуру вещества?
8. Какую информацию получают при изучении диаграмм состояния унарных систем?
9. Какое уравнение описывает распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями?
10. Каким требованиям должен отвечать раствор, для того чтобы его можно было отнести к категории «идеальный раствор»?
11. Как влияет присутствие растворенного вещества на температуру кипения раствора?
12. Какую величину называют «относительная летучесть»?
13. Какой метод применяют для разделения компонентов жидкого раствора?
14. Какой метод позволяет разделить азеотропную смесь?
15. Какова особенность применения метода ректификации?
16. Какое аппаратное оснащение применяют при получении диаграммы состояния «жидкость-пар»?
17. 8. Какие теоретические представления о равновесии в системе «жидкость-пар» составляют основу технологического процесса перегонки?
18. 9. Какие теоретические представления о равновесии в системе «жидкость-пар» составляют основу технологического процесса ректификации?
19. Каким образом на диаграммах состояния проявляется наличие полиморфного превращения одного из компонентов системы?
20. Каким образом на диаграммах состояния проявляется наличие полиморфного превращения какого-либо химического соединения?
21. Каким образом в технологиях применяют эффект расслаивания двух жидких фаз?
22. Какова схема расчета влияния гидролиза на растворимость осадка?
23. Какова схема расчета влияния комплексообразования на растворимость осадка?
24. Какова схема расчета влияния одноименного иона на растворимость осадка с учетом не идеальности раствора?

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

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

27. 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. Применение математического аппарата физической химии к моделированию состояния пластового флюида	Закономерности превращения органических веществ – основа формирования пластового флюида. Уравнения состояния идеального и реального газа; закономерности растворимости газа в жидкости	4
2	Модуль 2. Химический инжиниринг формирования процессов и технологий промышленной подготовки пластовых флюидов	Классификация нефтяных дисперсных систем, их устойчивость и реологические свойства Диаграммы состояния жидкость-газ как основа технических решений дегазации нефти, разделения смеси газов	4
	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 приходиться 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 возвратить 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.	Применение первого закона термодинамики к расчёту идеального газа
2.	Расчёты с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона
3.	Расчет термодинамических параметров химических реакций
4.	Расчёт равновесного состава
5.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ

Применение первого закона термодинамики к расчёту идеального газа

Краткие теоретические сведения

Математическое выражение первого начала термодинамики в интегральной форме

$$Q = \Delta U + W ,$$

где Q – тепловой эффект процесса, ΔU – изменение внутренней энергии, W – работа.

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров системы – давления P , объема V и температуры T для основных состояний идеального газа приведены в таблице:

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
Изотермический	$W = nRT \ln \frac{V_k}{V_i}$	$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}$	$PV = \text{const}$
Изохорный	$W = 0$	$Q = nC_V(T_k - T_i)$	$P/T = \text{const}$
Изобарный	$W = P(V_k - V_i)$	$Q = nC_P(T_k - T_i)$	$V/T = \text{const}$
Адиабатический	$W = nC_V(T_k - T_i)$	0	$VP^\gamma = \text{const}$ $TV^{1-\gamma} = \text{const}$ $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$

Примечание: γ – коэффициент адиабаты, $\gamma = C_P/C_V$

При изохорном процессе количество теплоты равно изменению внутренней энергии.

При изобарном процессе количество теплоты связано с изменением внутренней энергии уравнением:

$$Q_P = \Delta U + p\Delta V$$

и называется изменением энтальпии, которое обозначается символом ΔH .

Выражение для взаимосвязи молярной теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении C_P и при постоянном объеме C_V имеет вид:

$$C_P - C_V = R,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме при сравнительно невысоких температурах равна

- а) для одноатомных молекул $C_V = 3/2R$;
- б) для двухатомных и линейных многоатомных молекул $C_V = 5/2R$;
- в) для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $C_V = 3R$.

При решении задач следует обращать внимание на размерности исходных и искоемых величин. В рамках международной системы единиц (СИ) рекомендованы следующие размерности: для выражения объема – м^3 , для температуры – К, для массы – кг, для энергии – Дж, для давления – Па.

Взаимосвязь между параметрами идеального газа и количеством вещества определяется уравнением Менделеева-Клапейрона

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \cdot 10^3,$$

где n – количество вещества газа, моль; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура, К; m – масса газа, кг; M – молярная масса газа, г/моль.

Примеры решения задач

Пример 1. Определить теплоту, работу и внутреннюю энергию при изобарном расширении 57,3 г азота от 0,05 до 0,1 м³ при давлении 1 атм. и начальной температуре $T_i = 25^\circ\text{C}$.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость азота при постоянном объеме. Молекула азота – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить теплоемкость азота при постоянном давлении:

$$C_P = C_V + R = 20,775 + 8,31 = 29,085 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. Определить конечную температуру азота, пользуясь уравнением состояния газа при изобарном расширении $V/T = \text{const}$:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_k}{T_k} \Rightarrow T_k = \frac{V_k}{V_i} T_i = \frac{0,1}{0,05} 298 = 596 \text{ K.}$$

5. Вычислить количество теплоты:

$$\Delta H = nC_P(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 29,085 \cdot (596 - 298) = 17733,36 \text{ Дж.}$$

6. Определить работу расширения газа:

$$W = P(V_k - V_i) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 5065 \text{ Дж.}$$

7. Вычислить изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = \Delta H - P(V_k - V_i) = 17733,36 - 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,1 - 0,05) = 12668,36 \text{ Дж.}$$

Пример 2. Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изохорном нагревании 57,3 г оксида углерода (II) от 25 до 100°C при исходном давлении 1 атм.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{57,3}{28} = 2,046 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (II) – двухатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе $P/T = \text{const}$)

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_k}{T_k} \Rightarrow P_k = P_i \frac{T_k}{T_i} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot \frac{373}{298} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q_V = nC_V(T_k - T_i) = 2,046 \cdot 20,775 \cdot (373 - 298) = 3187,9 \text{ Дж.}$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.
6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии, следовательно,

$$\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж.}$$

Пример 3. Определить теплоту, работу, изменение внутренней энергии и конечное давление при изотермическом расширении 60 г оксида углерода (IV) от 0,05 до 0,1 м³ при исходном давлении 1 атм.

Решение. 1. Определить количество вещества газа:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{60}{44} = 1,36 \text{ моль.}$$

2. Вычислить теплоемкость CO₂ при постоянном объеме. Молекула оксида углерода (IV) – трехатомная, линейная, следовательно,

$$C_V = 5/2R = 2,5 \cdot 8,31 = 20,775 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Определить конечное давление процесса нагревания по уравнению состояния газа (при изохорном процессе $PV = \text{const}$)

$$P_i V_i = P_k V_k \Rightarrow P_k = P_i \frac{V_i}{V_k} = 1,013 \cdot 10^5 \frac{0,1}{0,05} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

4. Вычислить теплоту процесса:

$$Q = nRT \ln \frac{P_i}{P_k}.$$

5. Работа изохорного процесса равна нулю.
6. В изохорном процессе вся теплота расходуется на изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V = 3187,9 \text{ Дж.}$$

Задачи для решения

1. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 1 м³ воздуха от 0 до 10°C при постоянном давлении 1 атм.? Плотность воздуха при нормальных условиях 1,29 кг/м³, удельная теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 1,01 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$.
2. Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 5 г азота от 15 до 25°C при постоянном объеме.
3. Газ, расширяясь от 0,01 до 0,016 м³ при постоянном давлении 1 атм., поглощает 126 Дж теплоты. Определить изменение внутренней энергии.
4. Определить количество теплоты, которое необходимо для нагревания при постоянном объеме 25 г кислорода, находящегося при температуре 350°C и давлении 1 атм. при возрастании давления до 5 атм.
5. 0,005 м³ криптона, находящегося при нормальных условиях нагревают до 600°C при постоянном объеме. Вычислить конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание.
6. Какое количество работы будет совершено 1 кг CO₂ при повышении его температуры на 200°C при постоянном давлении?

7. Найти изменение внутренней энергии гелия, изобарно расширяющегося от 0,005 до 0,01 м³ под давлением 1,935 атм.
8. Определить количество теплоты и работы при расширении азота от 0,5 до 4 м³ при 26,8°С и постоянном давлении 0,92 атм.
9. При 25°С и 1 атм. в сосуде находится 1 кг азота. Вычислить количество теплоты, изменение внутренней энергии и работу при изохорном увеличении давления до 2 атм.
10. Вычислить работу расширения, если 100 г водорода в изотермическом процессе, при 50°С расширяются от объема 0,04 м³ до 0,2 м³.

Расчёты с использованием уравнения Клаузиуса-Клапейрона

Краткие теоретические сведения

Фазовые равновесия однокомпонентных систем описывают уравнением Клапейрона-Клаузиуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{tr}}{\Delta_{tr}H} \Delta V = \frac{T_{tr}}{\Delta_{tr}H} \cdot \frac{M(d_i - d_k)}{d_k d_i},$$

где $\Delta_{tr}H$ – изменение энтальпии (теплота) фазового перехода, Дж/моль; T_{tr} – температура фазового перехода, К; ΔV – изменение молярного объема в процессе фазового перехода, м³/моль, M – молярная масса вещества, кг/моль; d_k и d_i – плотности вещества в исходном и конечном фазовом состояниях, кг/м³.

На практике используют различные формы уравнения Клаузиуса-Клапейрона, учитывая особенности протекания того или иного процесса. Для описания переходов между конденсированными фазами (процессы плавления-кристаллизации), учитывая сравнительно небольшую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, применяют следующую форму уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H},$$

где T_m – температура плавления, К; $\Delta_m H$ – теплота плавления, Дж/моль.

При фазовых превращениях «жидкость – газ» (испарение, конденсация) и «твердое – газ» (возгонка, сублимация), если процесс протекает вдали от критической точки, то объем данного количества вещества в парообразном состоянии намного больше его объема в жидком и тем более твердом состоянии и $\Delta V \approx V_g = RT/P$. В этом случае уравнение Клаузиуса-Клапейрона может быть преобразовано к виду:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

или

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_s H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

где $\Delta_v H$ – теплота испарения, Дж/моль; $\Delta_s H$ – теплота сублимации (возгонки), Дж/моль.

Примеры решения задач

Пример 4. Рассчитать молярную теплоту плавления дифениламина, если плавление 1 кг дифениламина сопровождается увеличением объема на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, $dT/dP = 2,67 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$. Температура плавления дифениламина 54°C , молярная масса 169 г/моль .

Решение. 1. Вычисляют изменение объема при плавлении 1 моль дифениламина:

$$\Delta V = \frac{\Delta V_{\text{общ.}}}{n} = \Delta V_{\text{общ.}} \cdot \frac{M}{m} = 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{169}{1000} = \frac{9,58 \cdot 10^{-5}}{5,92} = 1,62 \cdot 10^{-5}.$$

2. По формуле

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H}$$

вычисляют молярную теплоту плавления дифениламина:

$$\Delta_m H = \frac{T_m \Delta V}{dT/dP} = \frac{327 \cdot 1,62 \cdot 10^{-5}}{2,67 \cdot 10^{-7}} = 19,84 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при 20°C , если под давлением 1 атм. вещество кипит при 58°C , а теплота испарения 27844 Дж/моль ?

Решение. Из формулы

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

выразить давление, при котором диэтиламин закипит при 20°C , обозначив его как P_2 , и вычислить его значение:

$$\begin{aligned} \ln P_2 &= \ln P_1 + \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \\ &= \ln 1,013 \cdot 10^5 + \frac{27844}{8,31} \left(\frac{293 - 331}{293 \cdot 331} \right) = 10,235. \end{aligned}$$

Следовательно, давление составит 27861 Па или $0,275 \text{ атм}$.

Задачи для решения

11. Определить тепловой эффект перехода ромбической серы в моноклинную при температуре $95,39^\circ\text{C}$, если изменение объема составляет $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$, а $dT/dP = 8,376 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$.
12. Рассчитать тепловой эффект плавления нафталина при давлении 1 атм., если зависимость температуры плавления от давления выражается уравнением $T_{\text{пл}} = 80,23 + 4,51 \cdot 10^{-7} \cdot P - 187 \cdot 10^{-18} \cdot P^2$ (давление в Па), а изменение объема равно $0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.
13. Определить теплоту плавления метана при $90,67 \text{ К}$, если изменение объема составляет $2,69 \text{ см}^3/\text{моль}$ зависимость температуры плавления метана от давления в интервале $101,33 - 20266 \text{ кПа}$ выражается уравнением $T_{\text{пл}} = 90,667 + 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot P - 6,147 \cdot 10^{-16} \cdot P^2$.
14. Определить изменение объема при плавлении 10 кг олова; теплота плавления $7,03 \text{ кДж/моль}$, температура плавления 232°C , плотность твердого олова $7,29 \text{ г/см}^3$, $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$.

15. На какую величину следует изменить давление, чтобы повысить температуру плавления анетола-3 ($C_{10}H_{12}O$) на $1^\circ C$, если при атмосферном давлении анетол-3 плавится при температуре $23^\circ C$, тепловой эффект $108,2$ кДж/кг, изменение объема при плавлении $6,32 \cdot 10^{-5}$ м³/кг?
16. Вычислить теплоту парообразования этана при температуре $-88,6^\circ C$; температура кипения этана $88,6^\circ C$, плотность кипящего этана $0,546$ г/см³, его насыщенного пара при температуре кипения $0,00206$ г/см³, зависимость давления насыщенного пара этана от температуры выражается уравнением (P в гПа) $\lg P = 6,933 - 661,088/(256,504 + T)$.
17. Определить удельный объем жидкого олова; $T_{пл} = 232^\circ C$ ($P = 1$ атм), теплота плавления $7,03$ кДж/моль, плотность твердого олова $7,29$ г/см³, $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8}$ К/Па.
18. Определить расход теплоты в процессе изобарного нагревания 1 кг гексана от 20 до $100^\circ C$; зависимости удельной теплоемкости от температуры подчиняются уравнениям $C_p^ж = 2,073 + 3,917 \cdot 10^{-3}T$ и $C_p^г = 1,226 + 4,569 \cdot 10^{-3}T$; зависимость давления насыщенного пара (гПа) от температуры: $\lg P = 7,281 - 1322/(240,4 + T)$.
19. Найти температуру кипения метанола при увеличении давления на $0,25$ атм.; при атмосферном давлении метанол кипит при температуре $64,7^\circ C$, зависимость молярной теплоты испарения от температуры описывается уравнением $\Delta_{исп.}H = 1116 - 173,6 \ln T$.
20. Определить температурный коэффициент (dT/dP) и температуру плавления нафталина при давлении 41 атм.; теплота плавления $19,29$ кДж/моль, нормальная температура плавления $80,29^\circ C$, изменение объема при плавлении составляет $0,19 \cdot 10^{-3}$ см³/г.

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:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum \nu_k \Delta_f H_{T,k}^0 - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^0,$$

где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. $\Delta_f H_T^0$ – 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 «⁰». 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:

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

Коэффициенты a, b, c, c' определяются экспериментально 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:

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

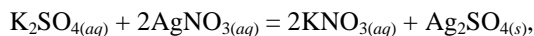
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T° – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

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

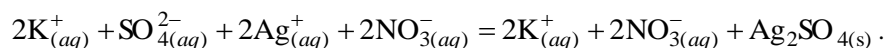
Пример 6. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



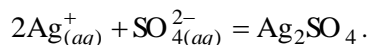
протекающей в водном растворе, при 298 К.

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	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль			

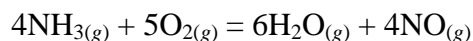
4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 7. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

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

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, 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:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot (-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4 \cdot (-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

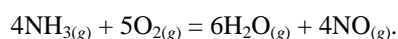
3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ &= [6S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^\circ(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^\circ(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^\circ(\text{O}_{2(g)})] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

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

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

Пример 8. Вычислить изменение энергии Гиббса при 850 К для реакции



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

Компонент	$\text{NH}_3(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{NO}(g)$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, 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:

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

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

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

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

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

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

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

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

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

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
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
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 $\text{Br}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -2,59$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -41,48$ кДж/моль для $\text{CrO}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,10$ 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 $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -1277,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1143,0$ 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 $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -362,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -263,0$ 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
1	$2\text{CO} (\text{г}) + \text{SO}_2 (\text{г}) = \text{S}_2 (\text{г}) + 2\text{CO}_2 (\text{г})$	850
2.	$2\text{NaHCO}_3 (\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г})$	900
3.	$2\text{NO}_2 (\text{г}) + \text{O}_3 (\text{г}) = \text{O}_2 (\text{г}) + \text{N}_2\text{O}_5 (\text{г})$	800
4.	$4\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + 2\text{SO}_2 (\text{г}) = 3\text{S}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	850
5.	$4\text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{Cl}_2 (\text{г})$	700
6.	$4\text{CO} (\text{г}) + 2\text{SO}_2 (\text{г}) = \text{S}_2 (\text{г}) + 4\text{CO}_2 (\text{г})$	850
7.	$\text{CH}_4 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S} (\text{г}) = \text{CS}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2 (\text{г})$	850
8.	$\text{CH}_4 (\text{г}) + 2\text{O}_2 (\text{г}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	850
9.	$\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) = 2\text{CO} (\text{г}) + 2\text{H}_2 (\text{г})$	850
10.	$\text{CuS} (\text{тв.}) + \text{O}_2 (\text{г}) = \text{Cu} (\text{г}) + \text{SO}_2 (\text{г})$	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

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

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

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

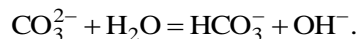
Значения $\Delta_f H_0^0$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

Примеры решения задач

Применение уравнения изобары

Пример 9. 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	$\text{OH}_{(aq)}^-$	$\text{HS}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}_{(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль				

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

$$\Delta_{h_1} G_{298}^0 = [\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] =$$

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

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

$$\ln K_{h_1}^{298} = -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45;$$

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

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\Delta_{h_1} H_{298}^{\circ} = [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCO}_{3, aq}^-)] - [\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_{3, aq}^{2-})] =$$

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

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 10. 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	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, 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:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = [6\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

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

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = [6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

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

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

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.

$T, \text{ К}$	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:

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

$$\Delta_r G_{850}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}) =$$

$$= -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) =$$

$$= -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) =$$

$$= -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 =$$

$$= -1060730 \text{ Дж} / \text{моль} = -1060,73 \text{ кДж} / \text{моль}$$

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 11. Вычислить энергию Гиббса реакции $4\text{NH}_{3(g)} + 5\text{O}_{2(g)} = 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 4\text{NO}_{(r)}$ 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	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$\text{NO}_{(r)}$
$\Delta_f H_0^0, \text{ кДж/моль}$	-39,22	0	-238,91	90,15

$$\Phi_T = -\frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

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:

$$\Delta_r H_0^{\circ} = [6\Delta_f H_0^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_0^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_0^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_0^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -1072,86 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль.}$$

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
1.	(CH ₃ COO) ₂ Ba	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -396,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -485,2$
2.	Ag ₂ CO ₃	растворимость	80	См. краткий справочник
3.	NH ₄ NO ₃	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -366,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -264,0$
4.	Hg ₂ CrO ₄	растворимость	90	См. краткий справочник
5.	Na ₃ PO ₄	гидролиз	70	См. краткий справочник
6.	CaCO ₃	растворимость	60	См. краткий справочник
7.	Na ₂ HPO ₃	гидролиз	90	См. краткий справочник
8.	CaSO ₄	растворимость	70	См. краткий справочник
9.	FeCl ₃	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{FeOH}^{2+}_{aq}) = -229,4$

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^0; \Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
				$\Delta_f H_{298}^0(\text{FeOH}_{aq}^{2+}) = -286,2$
10.	PbCl ₂	растворимость	80	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -24,4$ $\Delta_f H_{298}^0(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = -0,92$

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

№	Реакция	Температура, °C
11.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
12.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
13.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
14.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
15.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
16.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
17.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
18.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
19.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
20.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327

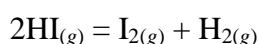
Расчет состава равновесной газовой смеси

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

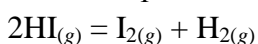
Пример 12. Определить степень диссоциации иодоводорода на водород и иод



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:

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

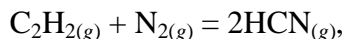
и решить его относительно α :

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

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

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

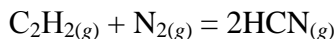
Пример 13. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



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 мольные 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

21. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$, если при температуре 50°C и давлении $0,93$ атм. константа равновесия равна $0,44$.
22. При 2400 К для реакции $2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ $\lg K_p = -2,41$. При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 507 гПа?
23. При $49,7^\circ\text{C}$ и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63% согласно уравнению $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$. Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50% .
24. Определить степень диссоциации фосгена по реакции $\text{COCl}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, если при температуре 600°C и давлении $1,36$ атм. величина константы равновесия равна $5,8$.
25. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 527°C и давлении $0,5$ атм. константа равновесия равна $0,042$.
26. При 494°C 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% .
27. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$ при температуре 50°C и давлении 34800 Па, если константа равновесия равна $0,4$.
28. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 230°C и давлении $8,104 \cdot 10^5$ Па, если константа равновесия равна $3,00$.
29. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 600°C составит 10% , если константа равновесия равна $5,8$.

30. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре $27^\circ C$ составит 40 %, если константа равновесия равна 0,042.

Задачи на расчет равновесного состава газовой смеси

31. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$ при $2400^\circ C$, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.
32. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль SO_2 и 2 моль Cl_2 по реакции $SO_{2(g)} + Cl_{2(g)} = SO_2Cl_{2(g)}$ при температуре $102^\circ C$ и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.
33. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции $C_{(r)} + CO_{2(g)} = CO_{(g)}$, протекающей при температуре $1000^\circ C$ и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.
34. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции $CH_3COOH_{(r)} + C_2H_5OH_{(r)} = CH_3COOC_2H_5_{(r)} + H_2O_{(r)}$, протекающей при температуре $110^\circ C$ и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.
35. Для реакции $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = H_{2(g)} + CO_{2(g)}$, протекающей при температуре $660^\circ C$ 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 %.
36. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции $2HI_{(r)} = H_{2(g)} + I_{2(g)}$, протекающей при температуре $444^\circ C$ и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.
37. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ при $660^\circ C$ и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю CO 20 %.
38. Рассчитать константу равновесия реакции $CH_{4(g)} + H_2O_{(r)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$, протекающей при температуре 1100 K и давлении 1 атм., если для реакции взято по 1 моль исходных веществ, а объемная доля водорода в равновесной смеси составила 72 %.
39. Рассчитать константу равновесия реакции $4HCl_{(r)} + O_{2(g)} = 2H_2O_{(r)} + Cl_{2(g)}$, протекающей при температуре $480^\circ C$ 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 %.
40. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры $1400^\circ C$ для проведения реакции $CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(r)}$. 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 числостепенейсвободы 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

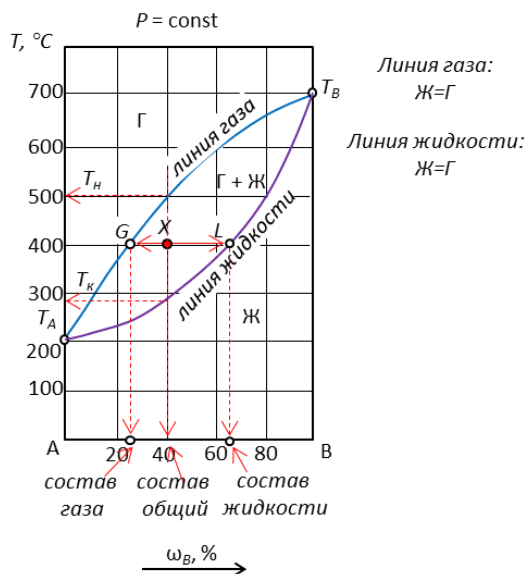


Рис. 1. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов, без точек азеотропа

Свойства систем, заданных фигуративными точками

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное количество 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			

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

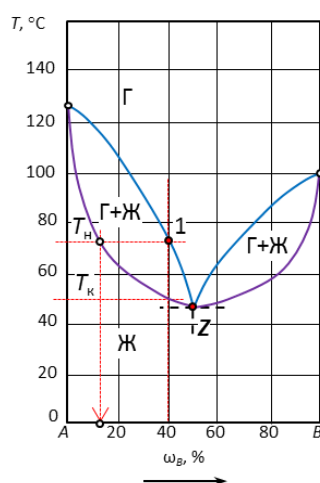


Рис. 2. Диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов и нижним азеотропом

Точка	Исходный состав, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное количество 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				

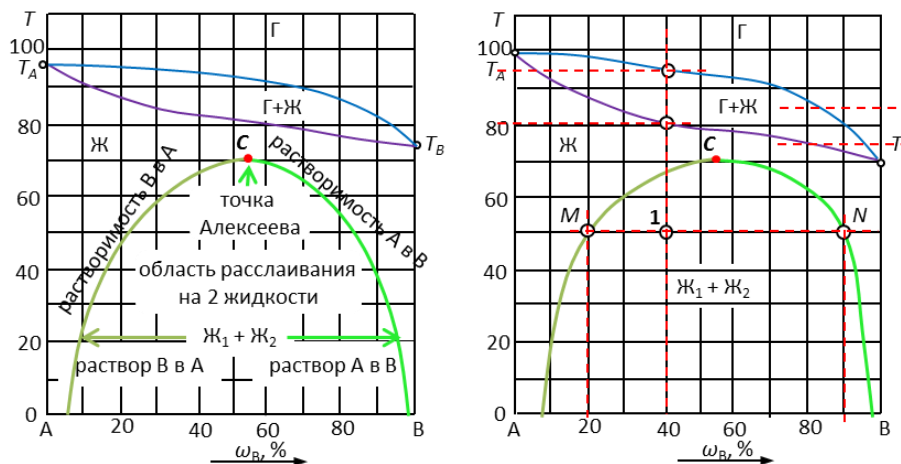


Рис. 3. Диаграмма с областями полной и частичной растворимости жидкостей

Точка	Исходный состав системы, % B	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % B	Относительное количество фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы $F=K-\Phi+1$
						T_H	T_K	
1	40	2	Ж ₁	20	75	95	80	2-2+1=1
			Ж ₂	90	25			

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

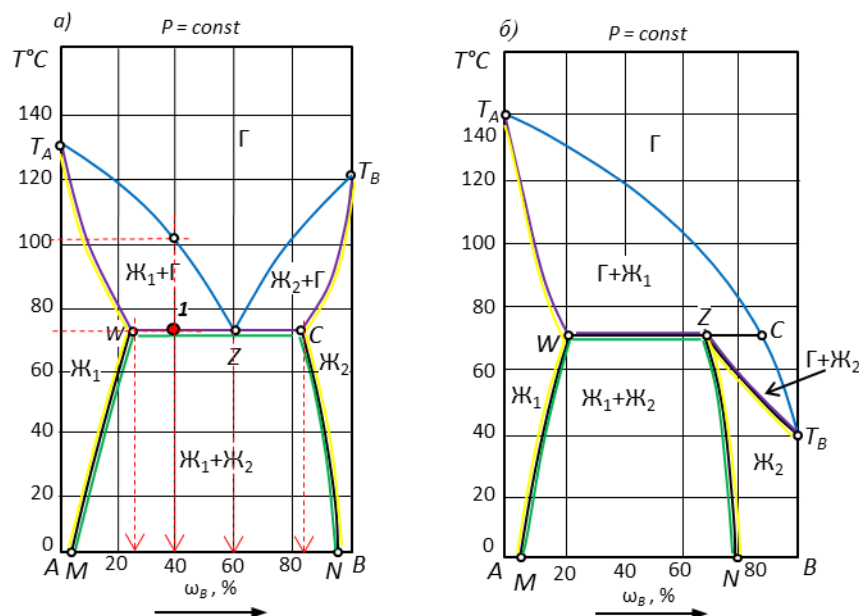


Рис. 4. Диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов, полной растворимости нет.

Точка	Исходный состав системы, % В	Кол-во фаз в точке	Наименование фаз	Состав каждой фазы, % В	Относительное кол-во фаз, %	Температура конденсации		Число степеней свободы F=K-Ф+1
						T _Н	T _К	
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 _Н	T _К	

Примеры решения задач

Пример 14. Обозначить поля диаграммы (рис. 5), дать характеристику компонентов системы. Описать путь конденсации системы, содержащей 45 % компонента В (точка М), заполнить таблицу.

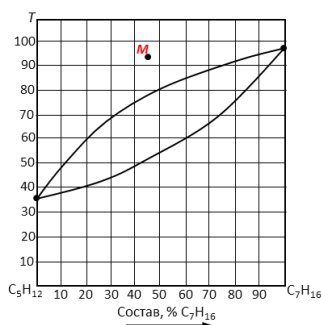


Рис. 5. Диаграмма состояния двухкомпонентной неконденсированной системы пентан – гектан.

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''').

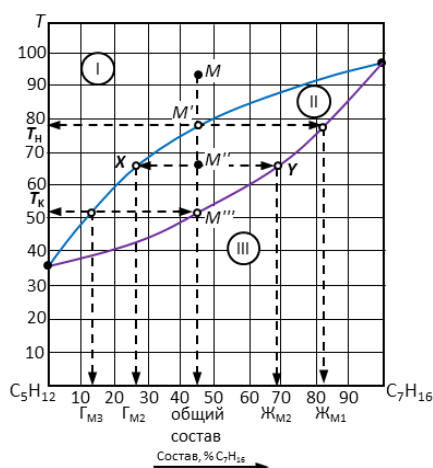


Рис. 6. Решение примера 1.

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	
M	45	1	Г	45	100	78	51	2
M'	45	2	Г	45	Г=Ж	78	51	1
			Ж	82				
M''	45	2	Г	27	55	78	51	1
			Ж	69	45			
M'''	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 I и 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 линий 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 $\Gamma_{M''}$ на рис. 6), от линии испарения – состав жидкой фазы (69 % гептана – точка $\mathcal{Ж}_{M''}$ на рис. 6).

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

$$\omega_{\mathcal{Ж}} = \frac{|XM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 45\%; \quad \omega_{\Gamma} = \frac{|YM''|}{|XY|} \cdot 100\% = 55\%.$$

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 – Ж = Г.

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

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

Пример 15. 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.

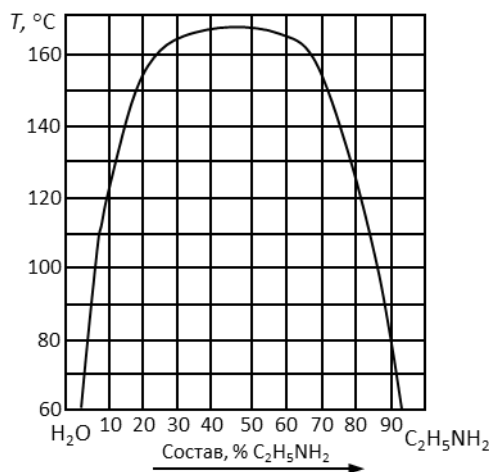


Рис. 7. Диаграмма состояния вода – этаноламин.

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 $C_2H_5NH_2$ 25% и отметить фигуративные точки N, N', N'' , соответствующие заданному температурному интервалу.

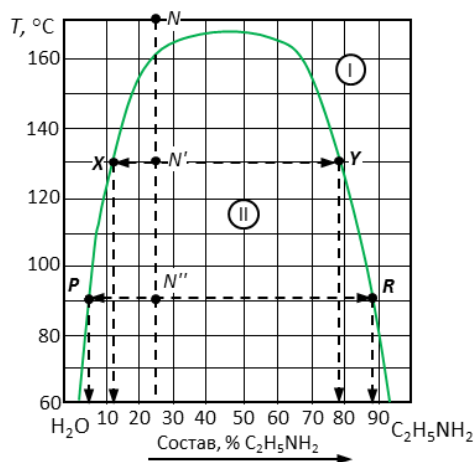


Рис. 8. Решение примера 2.

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' :

$$\omega_{\text{Ж}_1} = \frac{|N'Y|}{|XY|} \cdot 100\% = 80\%; \quad \omega_{\text{Ж}_2} = \frac{|N'X|}{|XY|} \cdot 100\% = 20\%.$$

Для точки N'' :

$$\omega_{\text{Ж}_1} = \frac{|N''P|}{|PR|} \cdot 100\% = 75\%; \quad \omega_{\text{Ж}_2} = \frac{|N''R|}{|PR|} \cdot 100\% = 25\%.$$

Точка	Исходный состав системы, % В	Количество фаз в точке	Наименование фаз	Состав в каждой фазе, % 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.

1. Описать путь испарения системы с массовой долей CCl_4 20 %, рис. 9.

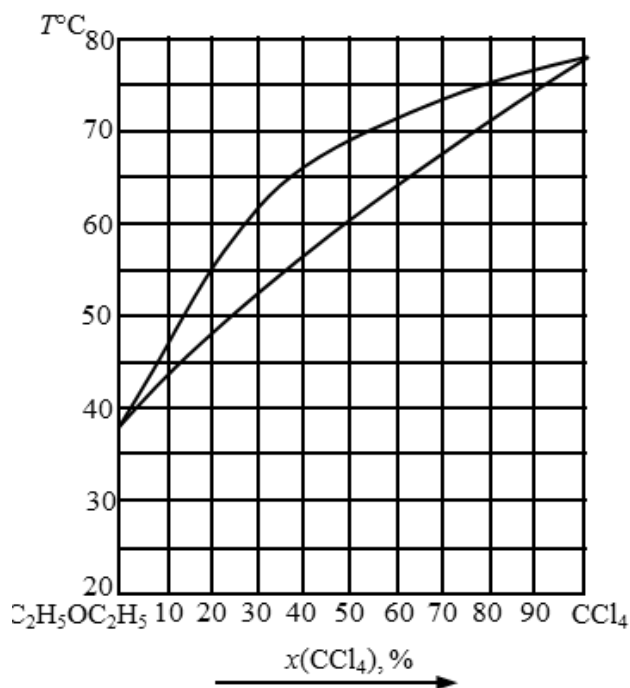


Рис. 9. Система диэтиловый эфир-четырёххлористый углерод.

2. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 15 % воды (рис. 10) при охлаждении от 170 до 60°C с интервалом 40°C.

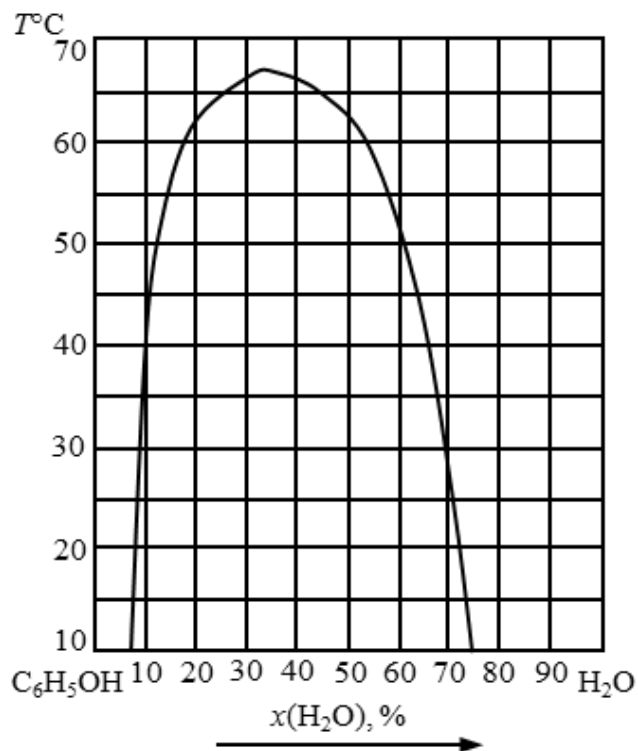


Рис. 10. Система фенол-вода.

3. Описать процессы, происходящие при конденсации системы, содержащей 20 % спирта (рис. 11). Можно ли из раствора заданного исходного состава выделить чистый спирт путем перегонки?

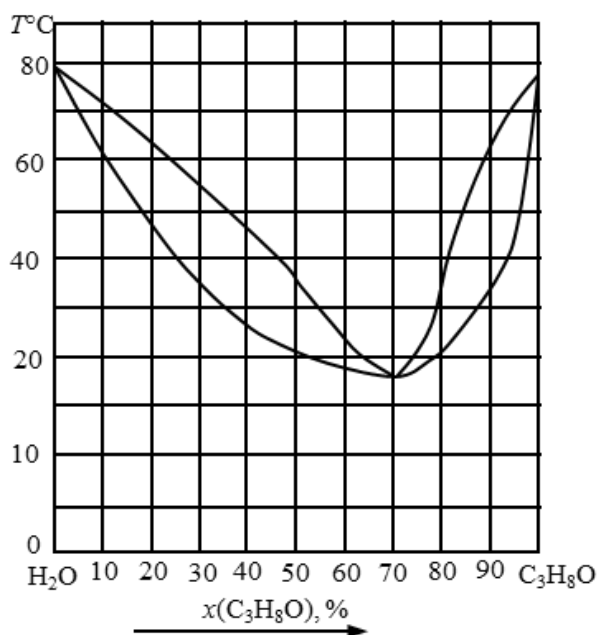


Рис. 11. Система вода – пропанол.

4. Описать процессы, происходящие при испарении раствора, содержащего 30 % кислоты (рис. 12).

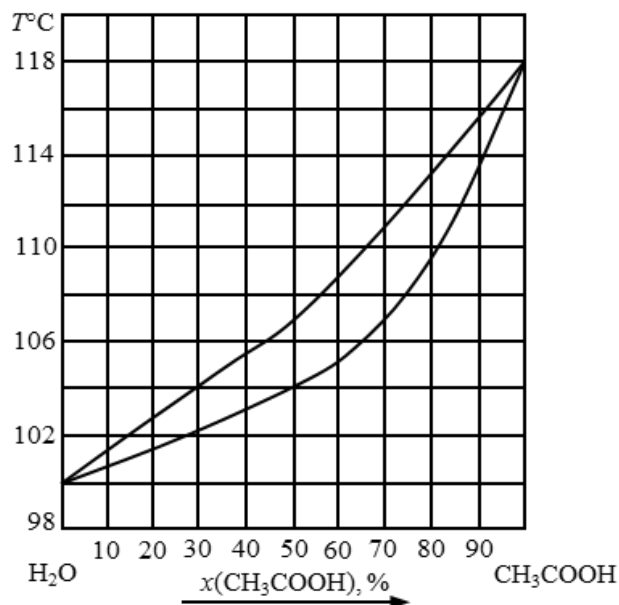


Рис. 12. Диаграмма состояния системы вода – уксусная кислота.

5. 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?

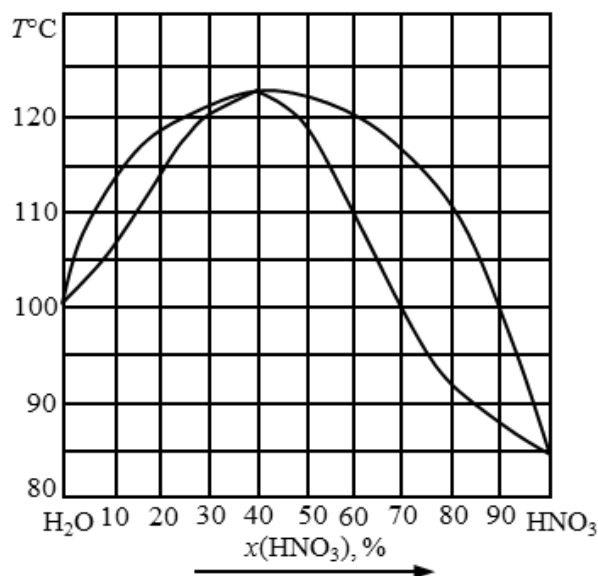


Рис. 13. Диаграмма состояния системы вода – азотная кислота.

6. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 20 % анилина (рис. 14) при охлаждении от 165 до 60°C с интервалом 40°C.

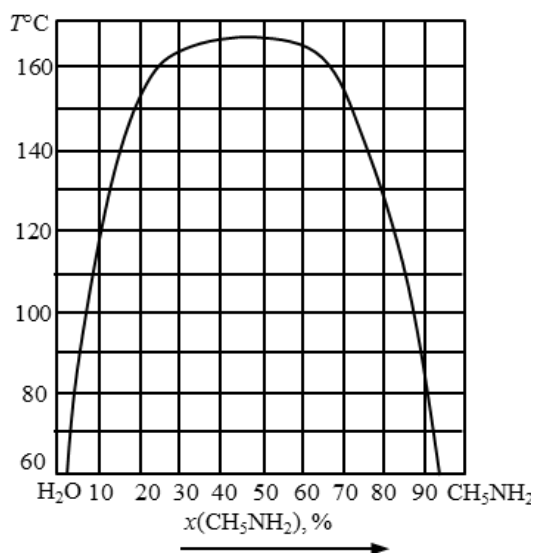


Рис. 14. Диаграмма состояния системы вода – анилин.

7. Определить изменение состава и количества фаз в системе, содержащей 40 % воды (рис. 15) при охлаждении от 220 до 40°C с интервалом 40°C.

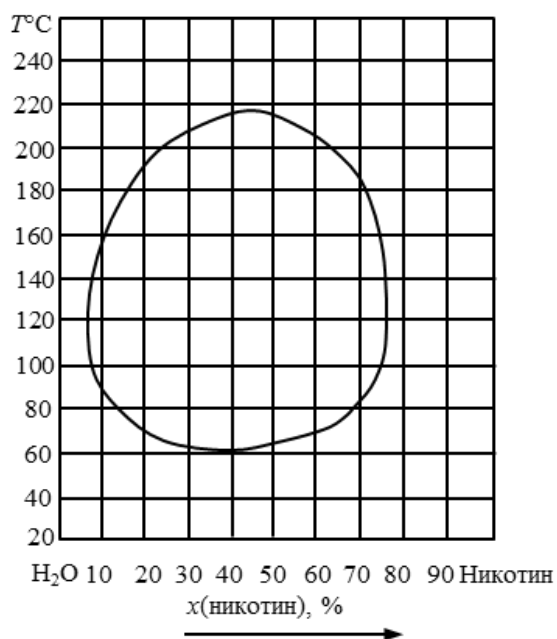


Рис. 15 Диаграмма состояния никотин-вода.

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-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/>

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.....	83
1. Тематика самостоятельной работы.....	83
2. Теоретические вопросы для самостоятельной работы	84
3. Темы практических занятий.....	85
4. Подготовка к лабораторным работам.....	85
5. Тематика задач для самостоятельного решения.....	86
6. Рекомендуемая литература и источники в сети Интернет	116