

Теоретические основы технологии неорганических веществ

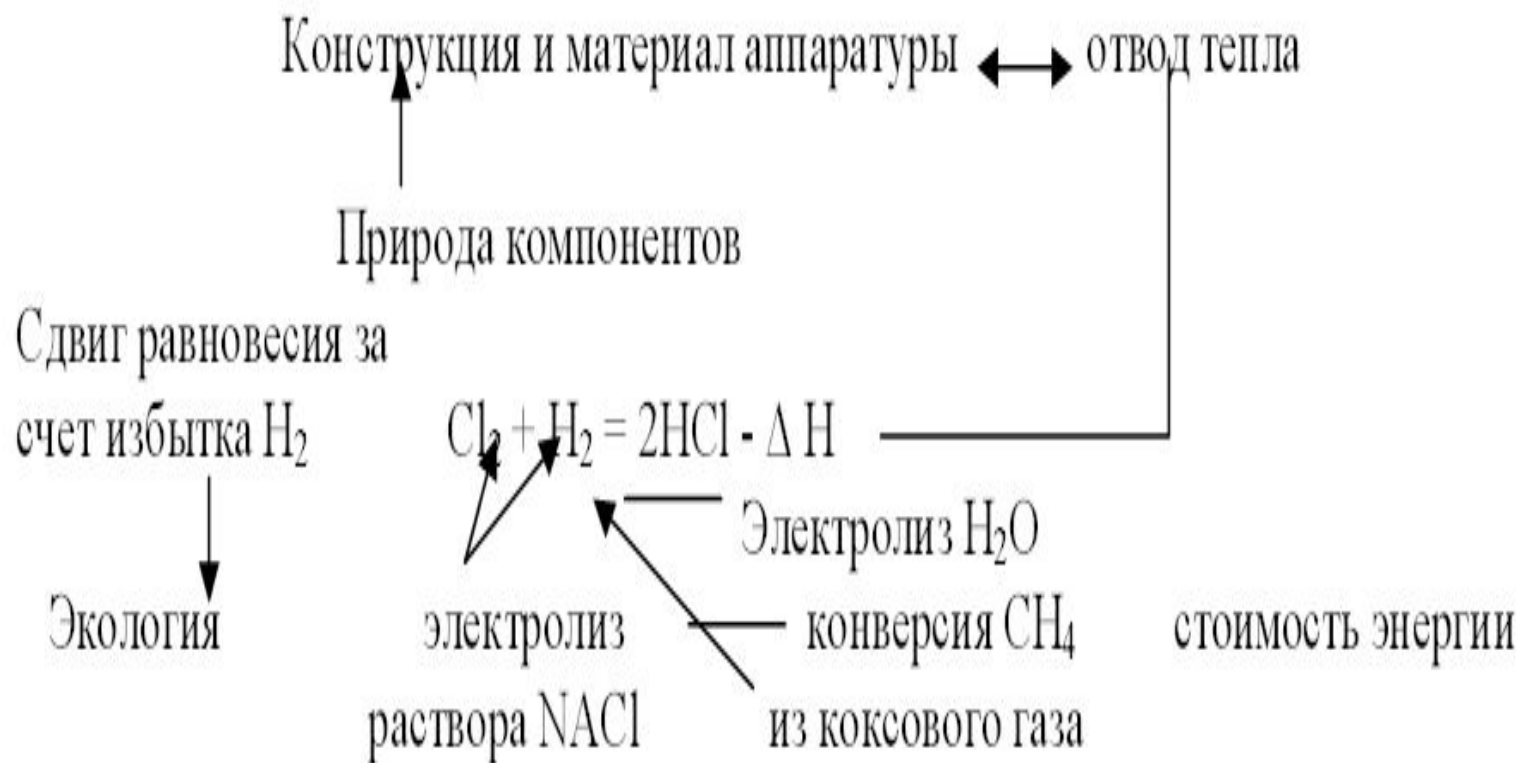
Направление подготовки
240100 – Химическая технология
2017 г.

Введение

- ***Цели и задачи курса***

- По назначению производимой продукции вся промышленность подразделяется на отрасли, одной из которых является химическая промышленность. Удельный вес химической и нефтехимической отраслей в общем производстве РФ составляет 9%. что уступает только топливной промышленности и машиностроению (20%). Химическая промышленность подразделяется на отрасли широкой специализации (горная химия, основная химия, производства органического синтеза и т.д.) и отрасли узкой специализации (производство минеральных удобрений, пластмасс, красителей и т.д.). Продукция химической промышленности по принятой в стране классификации сгруппирована в 7 классов, каждый из которых насчитывает от сотен до тысяч различных наименований:
- 1 класс. Продукты неорганического синтеза.
- 2 класс. Полимерные материалы, синтетические каучуки. пластмассы, химические волокна.
- 3 класс. Лакокрасочные материалы.
- 4 класс. Синтетические красители и полупродукты.
- 5 класс. Продукты органического синтеза (нефте – коксо- и лесохимия).
- 6 класс. Химические реактивы и чистые вещества.
- 7 класс. Химико-фармацевтические препараты.

Между задачами, целями и содержанием теоретической химии и химической технологий существуют принципиальные различия, вызванные спецификой производственных процессов, что накладывает ряд дополнительных условий на метод изучения. Рассмотрим пример промышленного синтеза хлористого водорода из Cl_2 и H_2 и влияние различных факторов на синтез.



Сложность такой системы как химическое производство сделало целесообразным применение для ее исследования системного подхода и введения понятия: уровень протекания процесса. При подобном подходе в химическом производстве выделяются несколько последовательно возрастающей сложности подсистем уровней, каждому из которых свойственен свой метод изучения явления. Такими уровнями в химическом производстве являются:

- молекулярный уровень, на котором механизм и кинетика химических превращений описывается как молекулярное взаимодействие (микрокинетика);
- уровень малого объема, на котором явления описываются как взаимодействие макрочастиц (гранул, капель, зерен катализатора). Для анализа явлений на этом уровне и описания химического процесса введено понятие - макрокинетика, задачей которой является изучение влияния на скорость химических превращений процессов переноса масс исходных веществ и продуктов реакции, процессов теплопередачи и влияние состава катализатора.
- уровень потока, на котором описание явлений дается как взаимодействие совокупности частиц с учетом характера движения их в потоке и изменения температуры, концентраций реагентов по потоку;
- уровень реактора, на котором описание явления дается с учетом конструкций аппарата, в котором реализован процесс;
- уровень системы, на котором при рассмотрении явлений учитываются взаимосвязи между технологическими узлами промышленной установки и производства в целом.

Основные компоненты химического производства.

Химическая технология изучает закономерности проведения химических процессов получения различных по своей природе и назначению продуктов. Независимо от конкретного вида производственной продукции и типа процесса ее получения любое производство включает несколько обязательных элементов:

- сырье, т.е. объект превращения;
- энергию, т.е. средство воздействия на объект
- аппаратуру, в которой это превращение осуществляется.

Особое место в химической промышленности занимает вода. Она не только служит средой, в которой протекают многие химические превращения, но широко используется в процессе, как растворитель, теплоноситель, хладагент, транспортное средство. Поэтому воду правомочно считать четвертым обязательным элементом химического производства.

Боксит

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Основная

Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2008. – 743с.

Фролов, В.Ф. Процессы и аппараты химической технологии. / В.Ф. Фролов. – СПб.: Синтез, 2008. – 468с.

Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ: учебное. пособие/ Ю.П.Удалов.- СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2012.- 147 с.

Удалов Ю.П. Диаграммы состояния многокомпонентных систем и их применение в технологических расчётах [Текст]: учебное пособие/ Ю.П. Удалов. – СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2016. - 122 с.

Вспомогательная

1. Позин, М.Е. Физико-химические основы неорганической технологии. / М.Е. Позин, Р.Ю. Зинюк. – СПб.: Химия, 1993. – 444 с.

2. Позин, М.Е. Технология минеральных удобрений. / М.Е. Позин.- 6-е изд. - Л.: Химия, 1989. – 352 с.

3. Дмитревский, Б.А. Графические расчёты по фазовым диаграммам солевых систем. / Б.А. Дмитревский. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982 - 74 с.

4. Зинюк, Р.Ю. Эксергетический анализ основных производств технологии неорганических веществ. / Р.Ю. Зинюк, М.Е. Позин. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982 - 44 с.
5. Зинюк, Р.Ю. Концентрированные растворы электролитов в технологии неорганических веществ. / Р.Ю. Зинюк, М.Е. Позин. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978 - 62 с.
6. Зинюк Р.Ю. Термодинамический анализ химических систем в технологии неорганических веществ. / Р.Ю. Зинюк, М.Е. Позин. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977 - 84 с.
7. Расчёты по технологии неорганических веществ. / М.Е. Позин [и др.]. - Л.: Химия, 1977. – 238 с.
8. Викторов, В.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчёты. / В.М. Викторов. - Л.: Химия, 1977. – 360 с.
9. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. / В.А. Киреев. - М.: Химия, 1975. – 536 с.

Термодинамические свойства веществ и химических систем

Каждый из методов химико-технологической обработки твердых веществ, газов, жидкостей в отдельности или при их сочетании характеризуется движущей силой (силами), параметрами его проведения, критериями осуществления

По фазовому признаку обрабатываемые в реакторах системы веществ подразделяют на гомогенные (обозначение фаз: газ—Г; жидкость —Ж; твердое —Т) и гетерогенные (Г-Ж, Г-Т, Ж—Т; Г-Т-Ж, Г—Т—Т, Ж-Т—Т; Г-Ж—Т—Т и т.п). Чаще всего в промышленном процессе чередуются гомогенные и гетерогенные этапы.

Основные понятия химической термодинамики

Химическая термодинамика – наука, изучающая условия устойчивости систем и законы, управляющие устойчивостью.

Термодинамика – наука о макросистемах.

В химической термодинамике изучается применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям.

В ней рассматриваются главным образом:

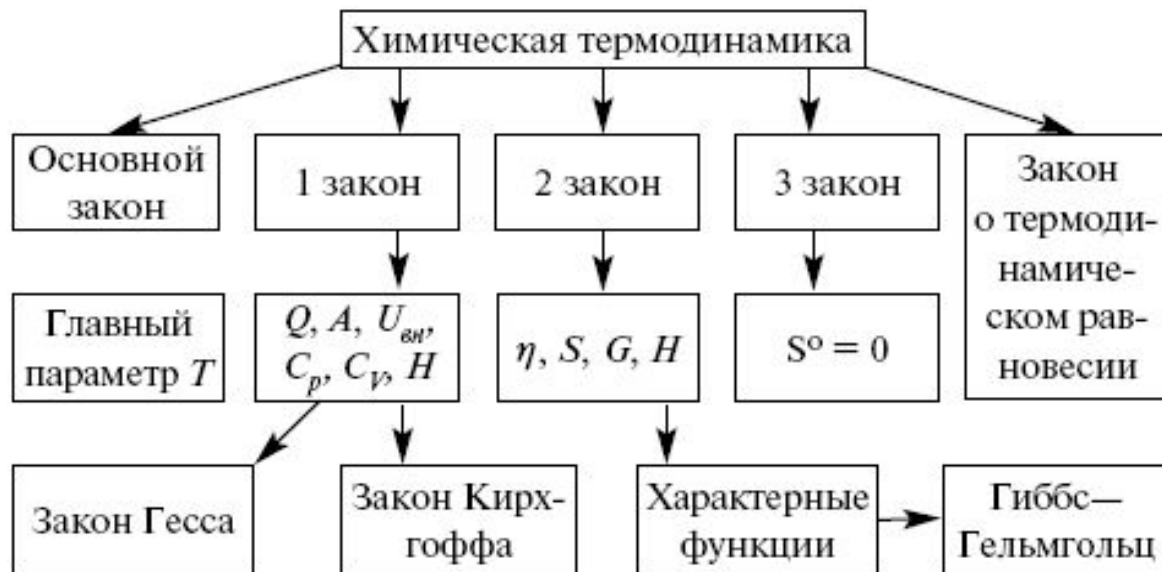
- 1) тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов;
- 2) фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей;
- 3) химическое равновесие.

Тепловые балансы составляют на основе первого закона термодинамики. На основе второго и третьего законов проводят анализ фазового и химического равновесий.

Изучение законов, которые описывают химические и физические равновесия, имеет огромное значение в химической термодинамике. Знание их позволяет решать задачи для производственной и научно-исследовательской работы.

Рассмотрим основные задачи:

- 1) определение условий, при которых данный процесс становится возможным;
- 2) нахождение пределов устойчивости изучаемых веществ в тех или иных условиях;
- 3) устранение побочных реакций;
- 4) выбор оптимального режима процесса (давления, концентрации реагентов и т. д.).



Принципы химического и фазового равновесия. Движущие силы основных методов химико-технологической обработки. Показатели переработки. Характеристические функции. Обобщение уравнения 1 и 2 законов термодинамики.

Любая ТДС характеризуется параметрами: температура, давление, плотность, концентрация, мольный объем. В любой ТДС обязательно протекают процессы, и они могут быть равновесными, неравновесными, обратимыми и необратимыми.

Если в ТДС определенное свойство системы не будет изменяться во времени, т. е. оно будет одинаковым во всех точках объема, то такие процессы – равновесные.

В неравновесных процессах свойство системы будет изменяться во времени без воздействия окружающей среды.

Обратимые процессы – процессы, в которых система возвращается в первоначальное состояние.

Необратимые – когда система не возвращается в первоначальное состояние.

Функции могут зависеть от пути процесса. Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и не зависят от пути процесса, – функции состояния; внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие – полные дифференциалы.

Функции, которые зависят от начального и конечного состояний системы и зависят от пути процесса, не являются функциями состояния и не являются полными дифференциалами Q, A .

Функции можно разделить на две группы: экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивное свойство системы прямо пропорционально массе системы и обладает аддитивностью (можно складывать): $V, H, U_{вн}, S, G, F$.

Интенсивное свойство системы не зависит от массы системы и не обладает свойством аддитивности: Q, A, T, P .

Давление – параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Оно характеризует взаимодействие системы с внешней средой.

Температура определяет меру интенсивности теплового движения молекул.

Уравнение состояния

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии, – уравнение состояния.

Вследствие взаимосвязи между свойствами системы для определения ее состояния достаточно указать лишь некоторое число свойств. Так, состояние газа можно считать заданным, если указаны два параметра, например, температура и объем, а значение третьего параметра – давления – можно определить из уравнения состояния

$$P = f(V, T),$$
$$F(P, V, T) = 0.$$

Графически это уравнение является уравнением поверхности, построенной на трех взаимно перпендикулярных осях, каждая из которых соответствует одному термодинамическому параметру. Таким образом, термодинамическая поверхность – геометрическое место точек, изображающих равновесные состояния системы в функциях от термодинамических параметров.

Физико-химические основы технологии базируются на химико-технологическом анализе процессов с применением ряда фундаментальных и общих законов, понятий и закономерностей по переносу количества массы и энергии к химическим системам, т. е. к системам с физико-химическим превращением веществ. Закон сохранения массы должен соблюдаться для системы в целом и для отдельных компонентов.

Для химической системы материальный баланс прихода (слева) и расхода (справа) можно записать в общем виде:

$$\Sigma N_{\text{вх}} = \Sigma N_{\text{вых}}$$

Масса входящих ($N_{\text{вх}}$) веществ включает вводимое сырье, содержащее перерабатываемый компонент, и вспомогательные вещества, при помощи которых протекает процесс. Масса выходящих веществ ($N_{\text{вых}}$) представляет собой смесь продуктов основной (целевой) реакции, параллельных и вторичных взаимодействий, а также неперерабатываемой части исходного сырья и вспомогательных веществ. Количественные соотношения между компонентами продукционной смеси определяются избытком по каждому исходному реагенту и степенью превращения по каждой реакции, вычисляемой по термодинамическим данным, потерями сырья и образовавшихся веществ.

Практическая степень превращения исходных веществ в конечные («товарный выход») всегда меньше 100 %. Термодинамическими расчетами устанавливают теоретически возможный выход продукта ($K_{\text{теор}}$). Товарный выход ($K_{\text{практ}}$) меньше $K_{\text{теор}}$ на сумму химических и механических потерь ($K_{\text{хим}} + K_{\text{мех}}$):

$$K_{\text{практ}} = K_{\text{теор}} - (K_{\text{хим}} + K_{\text{мех}})$$

Равновесные состояния, параметры состояния.

Для индивидуальных твердых веществ и жидкостей применяют в качестве стандартного их состояние при давлении 1 ат ($1,013 \times 10^5$ Па или Н/м^2) и температуре (0 К; 273,15 К; 298,15 К). Для индивидуального газа в качестве стандартного принимают его состояние в виде гипотетического идеального газа с фугитивностью, равной единице при данной температуре, а энтальпия его в этом состоянии равна энтальпии реального газа при такой же температуре и при давлении, равном нулю. При этом в стандартных условиях проведения реакции с газообразными реагентами их общее давление равно 1 ат, а парциальное давление каждого из газообразных компонентов реакции равно этой величине.

При проведении анализа равновесного состояния исследуют дифференциальные зависимости термодинамических свойств и функций от изменения интенсивных и экстенсивных параметров.

Интенсивные параметры состояния – температура, давление, химические потенциалы компонентов системы и др. – не зависят от массы системы и в пределах одной фазы имеют постоянные значения.

Экстенсивные параметры состояния – объём, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др. – для системы в целом равны сумме соответствующих параметров всех частей системы, т. е. пропорциональны массе веществ.

Состояние вещества в любой фазе описывается параметрами состояния:

- температурой T ,
 - давлением P ,
 - молярным объёмом V_i ,
 - концентрацией, молярной долей x_i
- и характеристическими функциями:
- внутренней энергией U ,
 - энтальпией H ,
 - энергией Гельмгольца F или Гиббса G .

Согласно первому закону термодинамики (закону сохранения энергии),

если от окружающей среды химической системе передаётся некоторое количество теплоты δQ , то часть её расходуется на изменение внутренней энергии dU , а остальная часть – на совершение работы δA :

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

В общем виде δA включает работу при изменении объёма $V(PdV)$, работу противодействия (VdP), кинетическую $[d(\omega^2/2)]$ и потенциальную (gdh) энергию, работу трения о стенку δA_c .

Согласно второму закону термодинамики, теплообмен химической системы с окружающей средой приводит к изменению энтропии системы:

$$dS = \delta Q/T \quad (1.5)$$

При этом все самопроизвольные процессы переноса массы и энергии сопровождаются увеличением энтропии системы, а в изолированной системе в состоянии равновесия энтропия достигает максимального значения. Для обратимых процессов при равновесии системы закон сохранения имеет вид

$$TdS = dU + PdV$$

Химико-технологические процессы в гетерогенных химических системах протекают при некотором превышении химического потенциала вещества или фазы по отношению к их химическому потенциалу в условиях равновесия.

Равновесие может быть тепловым, когда температуры всех фаз одинаковы. В этом случае отсутствует перенос теплоты. Равновесие возникает при равенстве давлений между фазами в любой части системы, т. е. когда нет условий для проведения механической работы.

В состоянии равновесия системы дифференциал энтропии при постоянстве внутренней энергии и объёма положителен и достигает максимального значения. При проведении химико-технологических процессов под внутренней энергией понимают ту её часть, которая представлена поступательной, вращательной, колебательной составляющими.

Химический потенциал

При протекании химических превращений в многокомпонентной гетерогенной системе соответствующие дифференциальные функции F , G , dU и U включают величину $\sum \mu_i dn_i$, представляющую собой алгебраическую сумму произведений химических потенциалов μ_i веществ в разных фазах на соответствующее изменение числа молей dn_i этого же вещества в фазе.

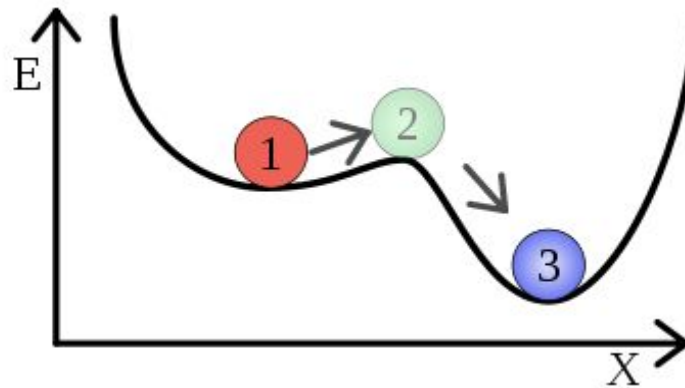
Для равновесной системы $\sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = 0$ или $\sum_{i=1}^n \mu_i n_i = \text{const.}$

Здесь n_i означает постоянство концентраций компонентов.

Химические потенциалы являются функцией состояния системы и зависят от температуры, давления, энтропии, объёма и концентрации. На их основе можно делать выводы, необходимые для выбора условий проведения процессов.

Стабильное и нестабильное состояние.

Равновесное состояние термодинамической системы соответствует условию $dG = 0$ для вариации свободной энергии как функции переменной ξ в точке $\xi = 0$ и в общем случае характеризуется различной устойчивостью. Возможны следующие основные виды устойчивости термодинамической системы



Варианты устойчивости системы:

состояние 1: **метастабильное** — состояние, стабильность которого сохраняется при не очень больших возмущениях;

состояние 2: **нестабильное** — состояние, стабильность которого нарушается при сколь угодно малых возмущениях;

состояние 3: **стабильное** — состояние, стабильность которого сохраняется при больших возмущениях.

Свойства растворов

Растворами называются фазы, состав которых можно в известных пределах изменять непрерывно. Растворы - это однофазные системы, содержащие смеси молекул двух или более веществ, между которыми имеется физическое или химическое взаимодействие.

Всякое экстенсивное свойство раствора (S, U, H, F, G, C_P, C_V) зависит от его концентрации (состава). В процессе прибавления вещества к раствору его состав непрерывно изменяется, и поэтому изменение какого-либо свойства раствора зависит от количества прибавляемого вещества. Чтобы судить о свойстве раствора, добавим в него столько вещества, чтобы состав практически не изменялся. Это можно сделать, добавив небольшое количество вещества к очень большому количеству раствора. Найденное таким образом изменение свойства (P и T постоянны) называется парциальной мольной величиной (Льюис, 1907 г.). Следовательно:

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

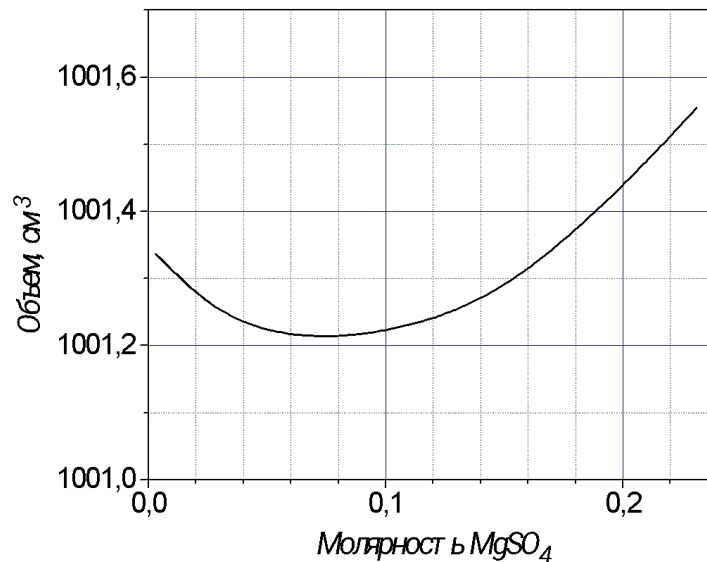
$G_{\text{общ}}, C_P, C_V$ - какое-либо экстенсивное свойство раствора $V, U, S, F, G, H,$

Состав раствора не будет меняться, если изменять его концентрацию, но не менять соотношений между компонентами.

В случае равновесия в системе соотношения между концентрациями и и парциальными величинами можно выразить уравнением Гиббса-Дюгема:

$$n_1 d\bar{g}_1 + n_2 d\bar{g}_2 + \dots + n_k d\bar{g}_k = 0$$

Таким образом, из уравнения Гиббса-Дюгема следует, что взаимосвязь между концентрациями компонентов n_i и каким-либо парциальным свойством раствора будет нелинейной



Объемы растворов сульфата магния в 1000 г. воды при 18 °С в зависимости от концентрации

Растворением твёрдого тела в жидкости называют разрушение кристаллической структуры под действием растворителя с образованием раствора – гомогенной системы, состоящей из растворителя и перешедших в него молекул, ионов. Таким образом, растворение – это гетерогенная химическая реакция. Оно сопровождается сольватацией (если растворитель вода – гидратацией), т. е. образованием в растворе более или менее устойчивых соединений растворенных частиц с молекулами растворителя, часто переменного состава. Можно ввести следующее разграничение. В случаях, которые мы будем называть физическим растворением, возможна обратная кристаллизация растворившегося вещества из раствора. Когда же растворитель или содержащийся в нём активный реагент так взаимодействуют с растворяемым веществом, что выделить растворившееся вещество из полученного раствора кристаллизацией невозможно, мы будем называть его химическим растворением. Такое деление условно, формально, но пользоваться им удобно.

Способность веществ растворяться при контакте с растворителем зависит от изменения энергии Гиббса. Эта величина определяется разностью:

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m,$$

где ΔH_m – интегральная теплота растворения в диапазоне от первой теплоты растворения при бесконечном разбавлении $\Delta H \rightarrow 0$ до теплоты растворения с образованием насыщенного раствора $\Delta H_{m,0}$; ΔS_m – изменение энтропии при тех же условиях.

ΔG может иметь положительное или отрицательное значение.

Растворимыми являются только те вещества, для которых $\Delta G < 0$, если же $\Delta G > 0$ – вещество нерастворимо. В последнем случае энергии, которая могла бы быть получена от изменения энтальпии и энтропии, недостаточно для разрушения кристаллической решётки.

Растворение вещества продолжается до тех пор, пока не наступит равенство химических потенциалов ионов в растворе и в кристалле:

$$\mu_k = \mu_0 + RT \cdot \ln a_0,$$

где μ_k – химический потенциал кристалла; μ_0 – химический потенциал вещества в стандартном состоянии; $a_0 = \gamma_0 x_0$ – активность вещества в растворе; γ_0 – коэффициент активности; x_0 – концентрация насыщенного раствора.

При равенстве химических потенциалов растворение прекращается. При этом жидкая и твёрдая фазы находятся в динамическом равновесии.

Могут образовываться и пересыщенные растворы, но они неустойчивы, так как не находятся в термодинамическом равновесии с твёрдой фазой.

Концентрация насыщенного раствора является мерой растворимости вещества. Она практически не зависит от внешнего давления.

Влияние же температуры на растворимость существенно. Для большинства веществ с повышением температуры их растворимость увеличивается, но она может и уменьшаться.

Во всех случаях растворения жидкая фаза перемещается относительно твёрдой поверхности растворяющегося вещества.

Независимо от характера движения жидкости у границы раздела фаз всегда существует диффузионный слой жидкости, через который в результате молекулярной и конвективной диффузии частицы растворяющегося вещества проникают в массу раствора, а молекулы растворителя – к растворяющейся твёрдой поверхности. В случае химического растворения активный растворитель транспортируется через диффузионный слой к поверхности твёрдого вещества, а в обратном направлении – в массу раствора диффундирует продукт реакции. Поэтому скорость растворения кристаллических тел в жидкостях определяется главным образом законами диффузии – диффузионной кинетикой. Иногда она лимитируется скоростью гетерогенной химической реакции на поверхности контакта фаз, т. е. подчиняется законам химической кинетики. В первом случае процесс называют диффузионным, во втором – кинетическим.

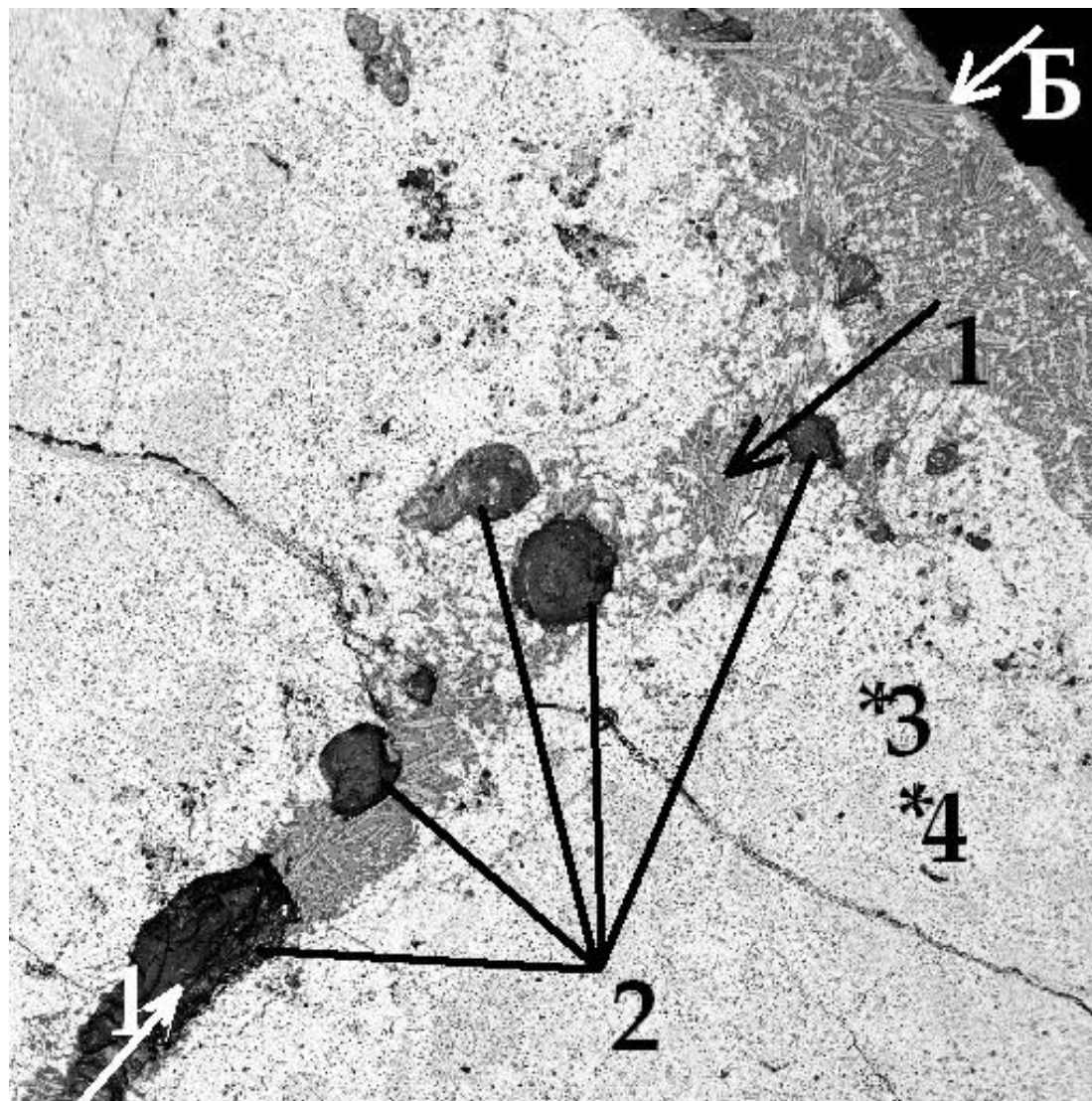
Общее уравнение скорости растворения имеет вид:

$$\frac{dN}{F \cdot d\tau} = K(x_0 - x)$$

где N – масса растворяющегося вещества; F – площадь поверхности кристаллика; τ – время;

$-\frac{dN}{F \cdot d\tau}$ – скорость растворения, отнесенная к единице площади контакта фаз (знак «минус» перед этой величиной стоит потому, что N уменьшается при возрастании τ); K – коэффициент скорости растворения; x_0 – концентрация насыщенного раствора при данной температуре; x – концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе.

Интенсивность растворения, как и всякого гетерогенного процесса, зависит от площади поверхности контакта фаз F . Например, чем мельче кристаллы, тем больше их удельная площадь поверхности и тем быстрее они растворяются. Мелкие кристаллы растворяются быстрее также и потому, что в них относительная доля массы, находящаяся у вершин пространственных углов, значительно больше, чем в крупных и, как это отмечалось выше, они имеют большую растворимость. Затраты же энергии на разрушение вершин и рёбер кристалла, отнесенные к единице массы, меньше, чем на разрушение граней. С наименьшей скоростью растворяются наиболее развитые грани кристалла. Различной скоростью растворения отдельных элементов кристалла, в том числе разных его граней, объясняется и изменение его формы в процессе растворения – грани и рёбра искривляются. Существенную роль при этом играют также неравномерно распределённые в кристалле дефекты и примеси, делающие его неоднородным. Последнее может приводить и к отщеплению от кристалла мелких частиц.

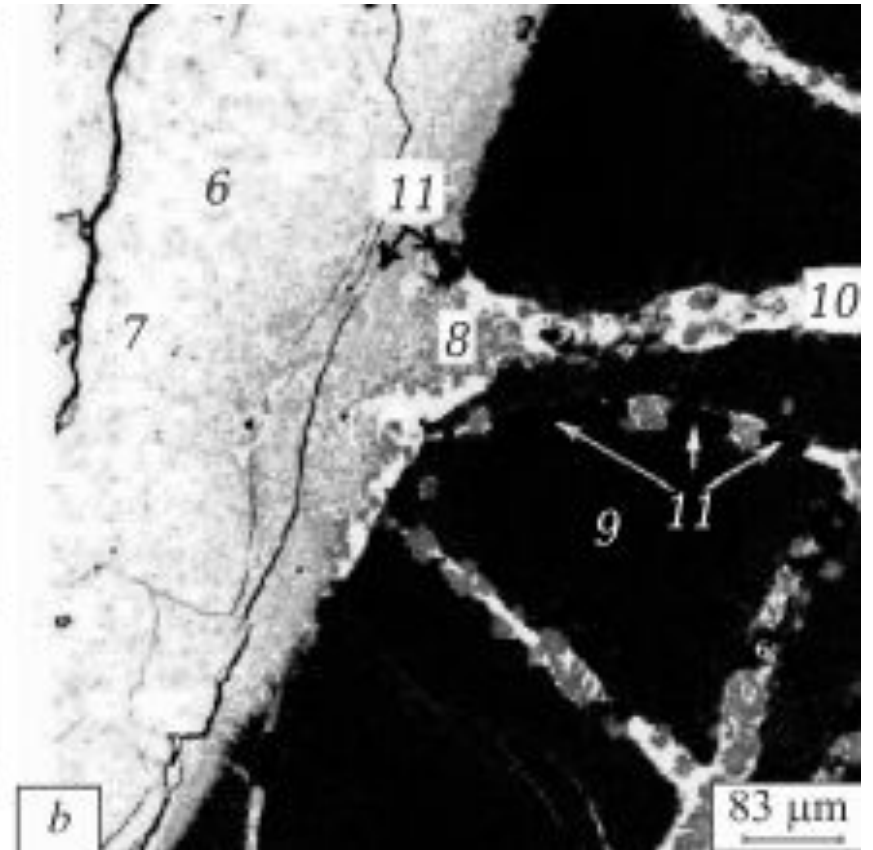
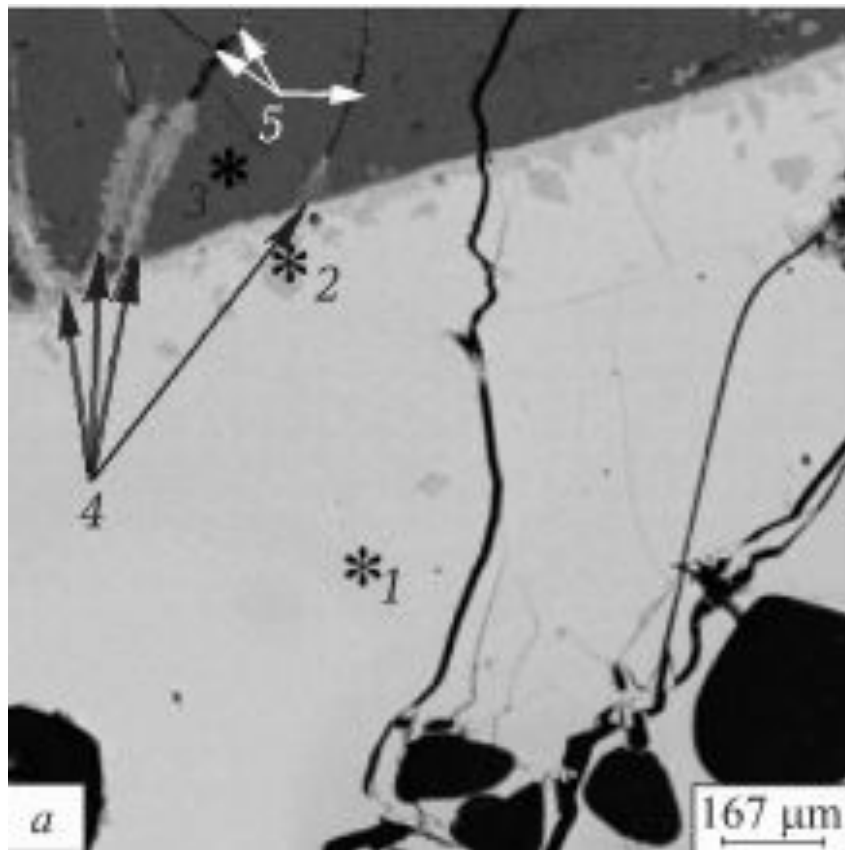


SEM MAG: 35 x
-V: 20.0 kV

DET: BSE Detector
DATE: 09/29/03

1 mm

Vega ©Tescan
CamScan MV2300D SEM



Наиболее распространённые приёмы растворения:

- фильтрация растворителя через неподвижный слой, состоящий из частиц растворяемого материала;
 - фильтрация растворителя через взвешенный (кипящий) слой растворяемого материала;
 - движение по длинной трубе в ламинарном или турбулентном режимах двухфазного потока, состоящего из растворителя и взвешенных в нём растворяемых твёрдых частиц;
 - перемешивание в резервуарах с мешалками;
 - циркуляция двухфазной системы с помощью насоса (пескового);
 - барботажное перемешивание воздухом или другими газами;
 - перемешивание во вращающихся барабанах;
 - прямоточное или противоточное перемещение твёрдой и жидкой фаз в барабанных или шнековых растворителях;
 - подземное растворение путём подачи растворителя через скважину в слой растворяемой породы и выдавливание или откачки раствора на поверхность.
- При любых приёмах растворения его интенсивность возрастает с ростом не абсолютной скорости движения фаз, а относительной скорости их перемещения, т. е. при увеличении скорости обтекания твёрдой фазы жидкостью. Так, в резервуаре с мешалкой скорость растворения растёт не пропорционально частоте её вращения. С увеличением последней скорости обтекания, а следовательно, и растворения вначале растут, затем их рост замедляется и прекращается.

Растворение n_2 молей вещества в n_1 молей воды с образованием растворов протекает вплоть до насыщения либо с выделением теплоты из системы (экзотермические процессы записываются со знаком «минус»), либо с её поглощением системой (эндо-термические процессы, со знаком «плюс»). В каждом из случаев растворения возможно также изменение знака градиента теплоты растворения с переходом через экстремум. По классификации Мищенко и Прониной все вещества могут быть охарактеризованы «экзотермичностью» теплоты растворения. Причём с экзотермической точки зрения рассматривают как процессы растворения с выделением теплоты, так и эндотермические. Все известные изотермы растворения $\Delta H_m = \varphi(m)$ могут быть отнесены к одной из трёх групп изменения этой зависимости.

1. Вещества с экзотермичностью теплоты растворения, непрерывно убывающей с увеличением концентрации электролита. Вещества этой группы содержат весьма гидрофильные ионы (H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.), для которых эффект гидратации превалирует над всеми остальными.

2. Соединения в основном с эндотермическим эффектом растворения, т. е. здесь в интегральной теплоте растворения превалирует эндотермический эффект перемещения ионов от расстояния между ними в кристалле до среднего расстояния между ними в растворе соответствующей концентрации. В зависимости от концентрации изменяется теплота гидратации «свободной» водой («энергетическая» дегидратация структур, воды вплоть до границы полной гидратации – ГПГ), а за ГПГ вода уже извлекается из существующих в растворе гидратов («координационная» дегидратация).

3. Соединения, которые растворяются как экзотермически, так и эндотермически

Теплота растворения каждого вещества в воде является постоянной величиной для данной температуры. Для сложного раствора она определяется составом базового раствора.

Смешение двух растворов I и II вещества 2 с образованием третьего раствора III сопровождается выделением (поглощением) теплоты.

Тепловой эффект вычисляют по соотношению

$$\Delta H = n_2^{\text{III}} \Delta H_{\text{m}}^{\text{III}} - (n_2^{\text{II}} \Delta H_{\text{m}}^{\text{II}} + n_1^{\text{I}} \Delta H_{\text{m}}^{\text{I}})$$

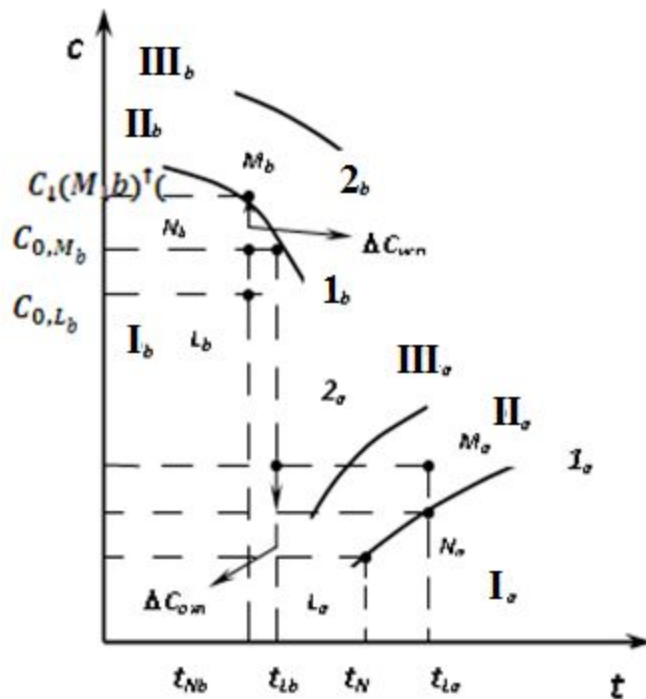
Смешение двух водных растворов, содержащих разные вещества: А и В (число молей n_2 и n_3), часто сопровождается химическим взаимодействием с образованием нового вещества С (число молей n_4).

Такое взаимодействие может не только изменять состав конечного раствора, но и приводить к выделению вещества С или его соединений с исходными веществами (кристаллогидратов, двойных солей и т. д.) в какую-либо фазу. Наблюдаемый при этом тепловой эффект ΔH является суммой отдельных тепловых эффектов – теплоты смешения растворов $\Delta H_{\text{см}}$, теплоты образования продуктов реакции $\Delta H_{\text{реак}}$ и теплоты их фазового перехода $\Delta H_{\text{ф. п}}$:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{см}} + \Delta H_{\text{реак}} + \Delta H_{\text{ф. п}}$$

Пересыщенные растворы

Состояние пересыщения в бинарных растворах систем твёрдое вещество – жидкость можно проиллюстрировать рисунком, на котором видно расположение областей ненасыщенного (I), пересыщенных метастабильного (II) и лабильного (III) растворов, линии 1, соответствующей концентрации насыщенного раствора в виде кривой $c = \varphi(T)$, линии 2 – линии Оствальда разделения метастабильного и лабильного пересыщенных состояний. На этом рисунке выделены политермы повышения растворимости (точки имеют индекс «a») и понижения растворимости (точки имеют индекс «b») с увеличением температуры.



При повышении растворимости с температурой пересыщение можно создать изотермическим испарением части растворителя (линия процесса $NaMa$). Охлаждением насыщенного раствора (точка N_a , параметры t_{Na} и $c_{0,Na}$) от температуры t_{Na} до t_{La} (линия процесса N_aL_a) создаётся пересыщение $\Delta c_{охл} = c_{0,Na} - c_{0,La}$.

Теории кислот и оснований

Теории кислот и оснований — совокупность фундаментальных физико-химических представлений, описывающих природу и свойства кислот и оснований. Все они вводят определения кислот и оснований — двух классов веществ, реагирующих между собой. Задача теории — предсказание продуктов реакции между кислотой и основанием и возможности её протекания, для чего используются количественные характеристики силы кислоты и основания. Различия между теориями лежат в определениях кислот и оснований, характеристики их силы и, как следствие — в правилах предсказания продуктов реакции между ними. Все они имеют свою область применимости, каковые области частично пересекаются.

1. Водородная теория Либиха

Кислота — вещество, способное реагировать с металлом с выделением водорода. Понятие «основание» в этой теории отсутствует.

Продукты реакции. При реакции кислоты с металлом образуется соль и водород.

Примеры. Кислота — HCl: Реакция $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

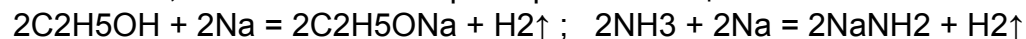
Критерии протекания реакции. С сильными кислотами реагируют металлы, стоящие в ряду активностей левее водорода. Чем слабее кислота, тем более активный металл нужен для реакции между ними.

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, **H₂**, Cu, Ag, Hg, Au

Количественные характеристики. Поскольку теория используется редко, количественные характеристики силы кислоты (а значит, и предсказания направления реакции) в рамках данной теории не разработаны.

Область применимости. Предсказание взаимодействия водородсодержащих веществ с металлами в любых растворителях.

Специфические черты. В соответствии с этой теорией этиловый спирт и аммиак являются слабыми кислотами, так как способны реагировать со щелочными металлами:



2. Теория электролитической диссоциации Аррениуса — Оствальда

Определения. Кислоты — это вещества, образующие в водном растворе гидратированные катионы водорода H^+ (ионы гидроксония) и анионы кислотного остатка.

Основания — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла и гидроксид-анионов OH^- .

Соли — вещества, диссоциирующие с образованием катиона металла и аниона кислотного остатка.

Продукты реакции. В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуется соль и вода.

Критерии протекания реакции. Сильные кислоты реагируют с сильными основаниями. Чем слабее кислота, тем более сильное основание нужно для реакции.

Количественные характеристики. Сила кислоты и основания характеризуются их константами диссоциации K :

Для кислоты HA $K = [H^+] \cdot [A^-] / [HA]$

Для основания $MeOH$ $K = [Me^+] \cdot [OH^-] / [MeOH]$

Чтобы прошла реакция между кислотой и основанием, произведение их констант диссоциации должно быть больше, чем 10^{-14} (ионное произведение воды).

Область применимости. Она вполне удовлетворительно описывает реакции достаточно сильных кислот и оснований друг с другом и свойства их водных растворов. На основе представлений о степени и константе диссоциации было закреплено деление электролитов на сильные и слабые, введено понятие водородного показателя, распространение которого на щелочные среды требует, однако, дополнительных допущений (введения ионного произведения воды).

3. Протонная теория Брэнстеда — Лаури

Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований была предложена в 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Брэнстедом и английским учёным Т. Лаури. В ней понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии: $A \leftrightarrow B + H^+$ (A — кислота, B — основание). Согласно этой теории кислотами являются молекулы или ионы, способные быть в данной реакции донорами протонов, а основаниями являются молекулы или ионы, присоединяющие протоны (акцепторы). Кислоты и основания получили общее название протолитов.

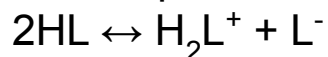
Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Бренстедом сопряженными: $A_1 + B_2 \leftrightarrow A_2 + B_1$.

Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием (амфотерность). Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами является основанием: $H_2O + H^+ \leftrightarrow H_3O^+$, а реагируя с аммиаком, становится кислотой: $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$.

Теория сольвосистем

Теория сольвосистем — расширение теории Аррениуса — Оствальда на другие ионные (в частности, протонные растворители). Предложена американскими химиками Г. Кэди, Э. Франклин и Ч. Краусом.

Определения. Ионный растворитель — растворитель, самодиссоциирующий на катион и анион. Катион при этом называется ионом лиония, а анион — ионом лиата. Протонный растворитель — растворитель, способный к автопротолизу, то есть передаче иона H^+ от одной молекулы к другой:



Это растворители, содержащие достаточно полярную связь с участием водорода и неподеленную электронную пару на каком-либо другом неметалле (чаще всего, азоте, кислороде или фторе).

Примечание: в данном определении «защита» протонная теория, ибо автопротолиз есть кислотно-основная реакция по Брестеду — Лоури. В нём также «защита» теория Льюиса, поскольку именно она объясняет причины образования ионов лиония. Ион H_2L^+ при этом называется ионом лиония, а L^- — ионом лиата.

Кислоты — это вещества, образующие в данном растворителе ион лиония.

Основания — вещества, образующие в данном растворителе ион лиата.

Соли — вещества, диссоциирующие в данном растворителе с образованием катиона и аниона, не являющихся лионием и лиатом.

Продукты реакции. В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуется соль и растворитель.

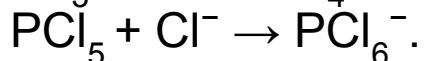
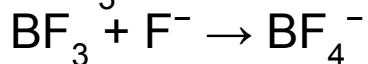
5. Электронная теория Льюиса

В теории Льюиса (1923 г.) на основе электронных представлений было ещё более расширено понятие кислоты и основания.

Кислота Льюиса — молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны принимать электронные пары. Это, например, ионы водорода — протоны, ионы металлов (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (например, SO_3 , SiO_2), ряд солей (AlCl_3), а также такие вещества как BF_3 , Al_2O_3 . Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются апротонными. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот.

Основание Льюиса — это молекула или ион, способные быть донором электронных пар: все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.

Примеры химических реакций между кислотами и основаниями Льюиса:



6. Общая теория Усановича

Наиболее общая теория кислот и оснований была сформулирована М.

Усановичем в 1939 году. В основе теории лежит представление о том, что всякое кислотно-основное взаимодействие — это реакция солеобразования. Согласно этой теории **«кислота — это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон. Основание — частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы»** (формулировка 1964 г.). В отличие от Льюиса Усанович в основе понятий «кислота» и «основание» использует знак заряда частицы, а не строение электронной оболочки.

По Усановичу, в реакции гидролиза $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ — вода, отдавая анион OH^- , является основанием, а триоксид серы, присоединяя этот анион — кислотой, аналогично в реакции: $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} \leftrightarrow \text{K}_2\text{SnCl}_6$ — тетрахлорид олова, присоединяющий анионы хлора, выступает в роли кислоты. Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и все окислительно-восстановительные реакции.

Теория Усановича фактически отменяет один из основополагающих принципов классической химии — представления о классах кислот и оснований: «кислоты и основания — это не классы соединений; кислотность и основность — это функции вещества. Будет ли вещество кислотой или основанием, зависит от партнера».

К недостаткам теории Усановича относят её слишком общий характер и недостаточно чёткую определённость формулировки понятий «кислота» и «основание». К недостаткам относят также то обстоятельство, что она не описывает неионогенные кислотно-основные превращения. Наконец, она не позволяет делать количественные предсказания.

Влияние давления, температуры на термодинамические параметры веществ и химические систем.

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают. Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгоффа: **«Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции»:**

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_v = C_{v,2} - C_{v,1} = \Delta C_v$$

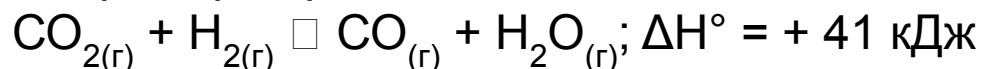
Перевод равновесной химической системы из одного состояния равновесия в другое называется **смещением (сдвигом) химического равновесия**, которое осуществляется изменением термодинамических параметров системы – температуры, концентрации, давления. При смещении равновесия в прямом направлении достигается увеличение выхода продуктов, а при смещении в обратном направлении – уменьшение степени превращения реагента. И то, и другое может оказаться полезным в химической технологии.

Направление сдвига химического равновесия определяется принципом Ле-Шателье: **если на систему в состоянии истинного равновесия воздействовать извне, изменяя термодинамические параметры, то равновесие сместится в том направлении, которое ослабит эффект внешнего воздействия.**

Влияние температуры на состояние равновесия различно для эндотермических ($\Delta H^\circ > 0$) и экзотермических ($\Delta H^\circ < 0$) реакций. В соответствии с принципом Ле-Шателье изменение температуры смещает направление этих реакций (показано стрелкой), тем самым уменьшая эффект внешнего воздействия на систему:

повышение температуры	$A \rightleftharpoons B; \Delta H^\circ > 0$	(\rightarrow)
(нагревание)	$B \rightleftharpoons A; \Delta H^\circ < 0$	(\leftarrow)
понижение температуры	$A \rightleftharpoons B; \Delta H^\circ > 0$	(\leftarrow)
(охлаждение)	$B \rightleftharpoons A; \Delta H^\circ < 0$	(\rightarrow)

Например, в реакции



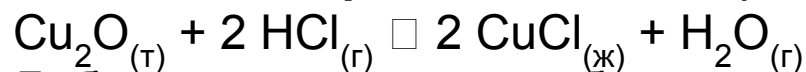
При повышении температуры смещение равновесия будет осуществляться в прямом так как реакция эндотермическая), а при понижении температуры – в обратном направлении. **Этот фактор смещения равновесия применим ко всем химическим системам вне зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов.**

Влияние **концентрации** на состояние равновесия ограничено изменением содержания только тех веществ, равновесные концентрации которых входят в выражение для константы равновесия. Для гомогенных реакций в соответствии с принципом Ле-Шателье введение избытка одного из реагентов вызовет смещение равновесия в прямом, а введение избытка одного из продуктов – в обратном направлении, тем самым ослабляя эффект внешнего воздействия на систему:

избыток реагента (А или В) (→)

избыток продукта (С или D) (←)

Для гетерогенных реакций введение дополнительного количества жидкого или твердого вещества (реагента или продукта) не влияет на состояние равновесия. Например, для гетерогенной реакции



Добавление в систему избытка хлороводорода сместит равновесие в прямом направлении, а введение избытка твердого оксида меди(I) на состояние равновесия не повлияет.

Теоретические основы фазового изменения газо-жидкостных систем. Основы теории поглощения газов жидкостями.

При небольших давлениях газы в типичных жидкостях растворяются незначительно. Например, при 25 оС и парциальном давлении 1 атм. растворимость (мольная доля) азота в циклогексане имеет величину $N_2 = 7,6 \cdot 10^{-4}$, а в воде $N_2 = 0,18 \cdot 10^{-4}$. За некоторым исключением например, для водорода, растворимость какого-либо газа в типичных растворителях обычно уменьшается при повышении температуры. Однако, при высоких температурах, приближающихся к критической температуре растворителя, растворимость обычно возрастает с температурой.

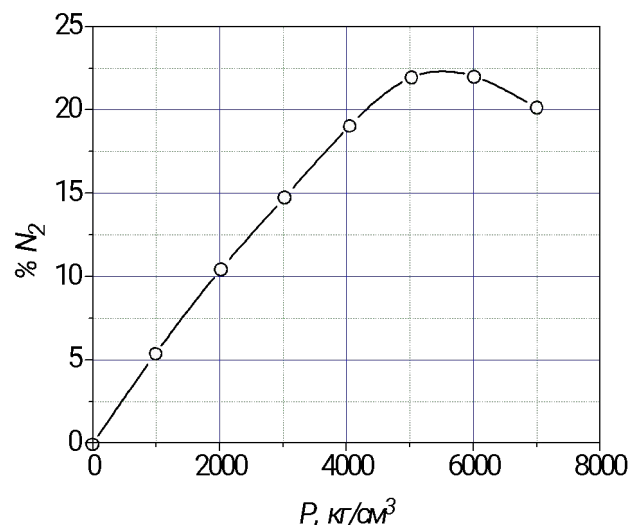
По закону Генри растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению:

$$K = \frac{f_2}{N_2}$$

где K - константа Генри; f_2 - фугитивность растворенного газа; N_2 - мольная доля растворенного газа.

Фугитивность - величина, количественно характеризующая способность вещества к выходу из данной фазы, но выражающей эту характеристику в единицах давления.

Опыты показывают, что при переходе к высоким давлениям растворимость возрастает медленнее и проходит через максимум. Это отклонение от закона Генри объясняется тем, что при высоких давлениях нельзя пренебрегать изменением объема жидкости по сравнению с объемом газа. На основании экспериментальных данных установлено, что при очень высоких давлениях изменение объема жидкости может даже превышать изменение объема газа.



Растворимость азота в жидком оксиде серы(IV) при 25 °С .

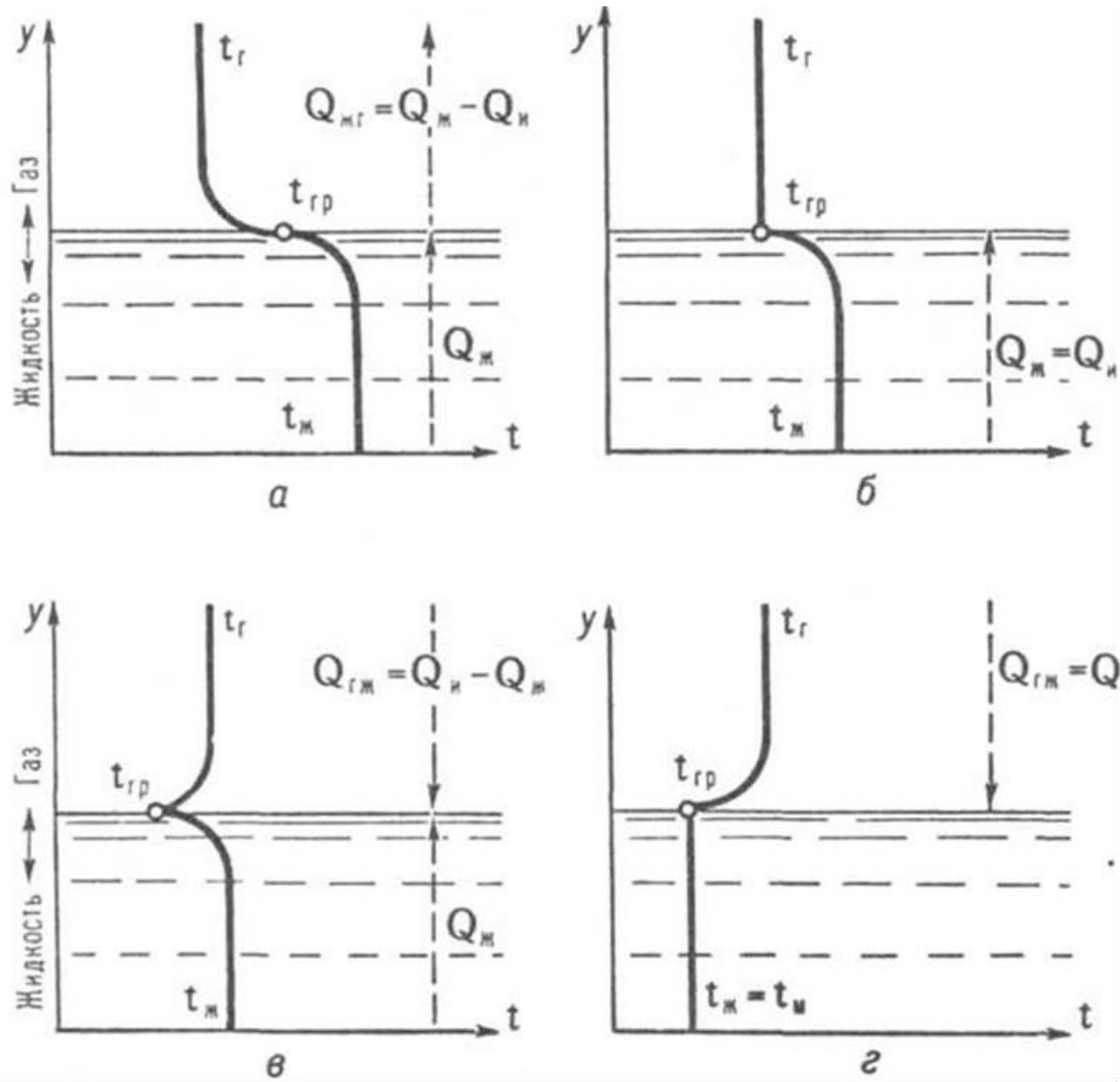
Теоретические выкладки показывают: если газовая фаза содержит один компонент, растворимость газа в жидкости имеет максимальное значение при том давлении, когда парциальный мольный объем растворенного газа при условии насыщения равен мольному объему чистого газа, т.е. $\bar{V}_2 = V_2^o$

Выпаривание водных растворов

ИСПАРЕНИЕ (парообразование), переход в-ва из конденсированной (твердой или жидкой) фазы в газообразную (пар); фазовый переход первого рода, испарение твердого тела наз. сублимацией (возгонкой), а парообразование в объеме жидкости - кипением. Обычно под испарение понимают парообразование на свободной поверхности жидкости в результате теплового движения ее молекул при температуре ниже точки кипения, соответствующей давлению газовой среды, расположенной над указанной поверхностью. При этом молекулы, обладающие достаточно большой кинетической энергией, вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду, часть их отражается обратно и захватывается жидкостью, а остальные безвозвратно ею теряются, испарение - эндотермический процесс, при котором поглощается теплота фазового перехода - теплота испарения, затрачиваемая на преодоление сил молекулярного сцепления в жидкой фазе и на работу расширения при превращении жидкости в пар.

При наличии над жидкостью относительно плотной газовой среды испарение замедляется вследствие того, что скорость удаления молекул пара от поверхности жидкости в газовую среду становится малой по сравнению со скоростью испускания их жидкостью. При этом у поверхности раздела фаз образуется слой парогазовой смеси, практически насыщенный паром. Парциальное давление и концентрация пара в данном слое выше, чем в основной массе парогазовой смеси.

Нарушение термодинамического равновесия между жидкостью и паром, содержащимся в парогазовой смеси, объясняется скачком температуры на границе раздела фаз.



Роль жидкой, газовой и твердой фаз в эффективности осуществления технологических процессов.

Приступая к проектированию химического реактора, в котором должна проводиться, определенная химическая реакция необходимо ответить, на следующие вопросы:

-Какой максимальный выход может быть получен в условиях принятых для проведения реакции?

- Как быстро можно достичь этого максимального выхода?

С помощью термодинамических расчетов основанных, прежде всего, на определении изменения энергии Гиббса ΔG можно установить или будет реакция в заданных условиях протекать самопроизвольно или нет. Константа равновесия химической реакции связанная с ΔG дает возможность рассчитать выход, который имеет решающее значение в определении возможности использования этой реакции в технических целях. Можно привести много примеров реакций, состояние равновесия которых указывает на возможность получения в определенных условиях почти полного превращения исходных веществ в продукты, но практически исходные вещества могут не реагировать даже после продолжительного периода проведения процесса.

Скорость химической реакции определяется как скорость изменения числа молей произвольно выбранного реагента в реакционной системе и определяется как:

$$\omega = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{d\tau}$$

Здесь N_i – число молей компонента и исходных веществ, которые находятся в реакционной системе объемом V в момент времени τ

В неоднородных системах, когда реакция проходит на границе раздела фаз, например жидкость - твердое тело скорость реакции часто относят к единице площади межфазной поверхности:

$$\omega = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{d\tau}$$

где S - площадь межфазной поверхности в реакционной системе.

Для реакции в газовой фазе в присутствии твердого катализатора удобно выражать скорость реакции в расчете на единицу массы твёрдой фазы:

$$\omega = - \frac{1}{W} \frac{dN_i}{d\tau}$$

где W- масса твердой фазы (катализатора).

В связи с уменьшением числа молей исходного вещества в результате реакции производная имеет отрицательное значение. Поэтому в правой части выражений ставят знак « - » необходимый, для того чтобы скорость реакции имела положительную величину.

Скорость химической реакции в гомогенных системах

Рассмотрим гомогенные системы, в которых реагенты находятся в одной фазе (газовой или жидкой) и в которой диффузионные процессы не влияют на скорость превращения.

В таких случаях скорость превращения определяется скоростью химического превращения. По i- му компоненту продуктов в расчете на единицу объёма системы её можно выразить следующим образом:

$$\omega = - \frac{d(C_i V)}{d\tau} = - \frac{(V dC_i + C_i dV)}{d\tau} = - \frac{dC_i}{d\tau} + \frac{C_i dV}{V d\tau}$$

где C_i — концентрация реагента.

Если реакция проходит при постоянном объеме уравнение упрощается до вида:

$$\omega = - \frac{dC_i}{d\tau}$$

Для идеальных газов:

$$\omega = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{d\tau}$$

Скорость реакции в газовом состоянии пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции. Наибольшее влияние давления на реакции высокого порядка, но с увеличением давления может изменяться порядок реакции n и уменьшаться константа скорости k . Кинетическое уравнение зависимости скорости реакции от давления имеет такой вид:

$$\omega = \frac{dp_{\text{пр}}}{d\tau} = k\Delta p,$$

где p - парциальное давление продукта в газовой смеси; Δp - движущая сила процесса. для модельной реакции, если она необратимая или протекает вдали от состояния равновесия, ω

$$\Delta p = p_A^m p_B^n.$$

Так как истинная скорость процесса во многом зависит от типа реактора поэтому рассмотрим основные формулы скорости процесса лишь в общем, виде.

Для гомогенных преобразований и гетерогенных процессов при неизвестной поверхности соприкосновения фаз:

$$\omega = kV\Delta C \quad \text{или} \quad \omega = k\Delta C$$

Для гетерогенных процессов, т.е. при фазовом переходе веществ, когда известно значение поверхности раздела, скорость процесса обычно выражают уравнением Ньютона для теплопередачи:

$$\omega = kF\Delta C$$

где k - константа скорости процесса; ΔC - движущая сила процесса; V - реакционный объём; F -поверхность соприкосновения реагирующих фаз.

Константа или коэффициент скорости процесса представляет собой сложную величину. Она зависит не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от физических характеристик, конструкции аппарата, скорости потоков, перемешивания, диффузии реагирующих веществ.

Если в гомогенных процессах при хорошем перемешивании диффузия протекает очень быстро, то в гетерогенных системах диффузия, как правило – самая медленная стадия, определяющая общую скорость всего процесса. Поэтому константа скорости в этом случае определяется как

$$K=D/\delta$$

где D– коэффициент диффузии; δ –толщина диффузионного слоя.

Если процесс протекает в переходной области, то константа скорости должна учитывать и диффузионные (D) и кинетические (K) этапы потому что **возникают дополнительные торможения процесса.**

Поэтому технологи стремятся по возможности перевести процессы из диффузионной или переходной области в кинетическую, применяя интенсивное перемешивание реагентов.

Способы увеличения скорости процесса

Повышение скорости технологического процесса и соответствующее повышение производительности аппаратуры является основной задачей технологии.

Для повышения скорости процесса как это следует из формул необходимо увеличивать определяющие параметры K , ΔC , и F . Как правило, существует всегда несколько способов их увеличения, поэтому выбирают наиболее рациональные т.е. требующие наименьших производительных затрат для достижения поставленной цели.

Увеличение константы скорости процесса достигается в основном тремя путями.

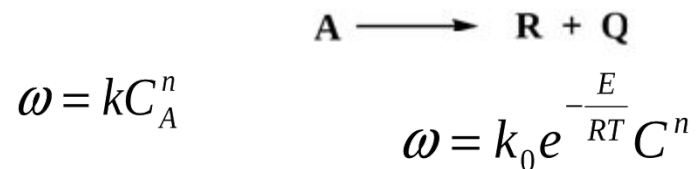
- повышение температуры взаимодействующей системы.
- применением катализаторов;
- усилением перемешивания реагирующих масс.

Повышение температуры приводит к сильному увеличению констант скорости и в меньшей степени к увеличению коэффициентов диффузии. В результате суммарная скорость любого процесса увеличивается при повышении температуры до некоторого предела, при котором большие значения приобретают скорости обратной или побочной реакций. Для большинства процессов протекающих в кинетической области, зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса.

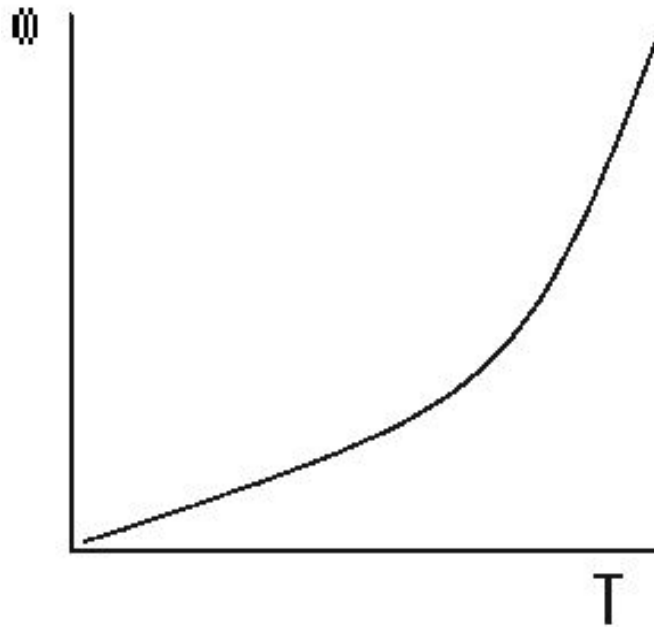
$$K = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель, E - энергия активации т.е. та минимальная энергия которой должны обладать молекулы для того чтобы прошло взаимодействие (Дж/моль), R - молекулярная газовая постоянная Дж/(моль · град); \exp – основание натуральных логарифмов.

Скорость простой необратимой экзотермической реакции:



Из этого уравнения следует, что при $C = \text{const}$ и увеличения температуры T скорость реакции возрастает по экспоненциальному закону:



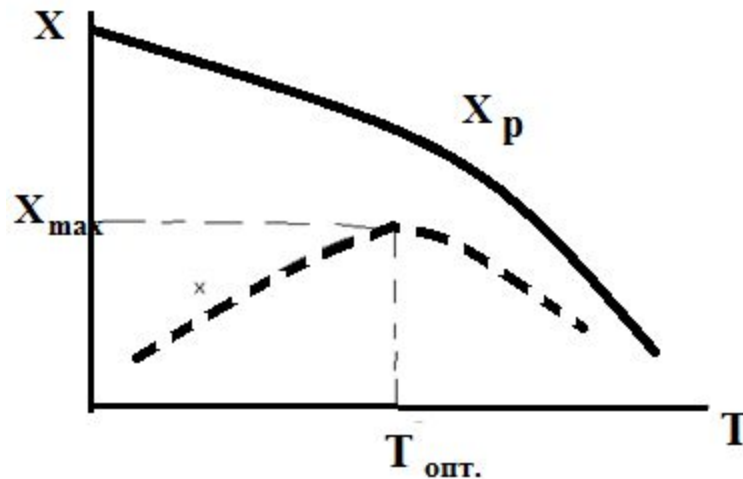
Зависимость скорости простой обратимой экзотермической реакции от температуры выражается более сложным уравнением, так как в этом случае общая скорость реакции зависит от разности между скоростями прямой и обратной реакции:

$$\omega = \overset{\rightarrow}{\omega}_1 - \overset{\leftarrow}{\omega}_2 = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$C_A = C_{A,0}(1 - X_A), \quad C_R = C_{A,0} X_A, \quad K_C = \frac{k_1}{k_2}, \quad k_2 = k_1 / K_C$$

$$\omega = k_1 C_{A,0}(1 - X_A) + \frac{k_1}{K_C} C_{A,0} X_A$$

$$\omega = k_0^* C_{A,0} e^{-\frac{E}{RT}} \left[1 - X_A \left(1 + \frac{1}{K_C} \right) \right]$$



Свойства газов при высоких давлениях

Влияние **давления** на состояние равновесия проявляется только при наличии в системе газов. В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличения давления смещает равновесие в сторону той (прямой или обратной) реакции, которая сопровождается уменьшением объема (газообразных продуктов или реагентов соответственно). А уменьшение давления – в противоположную сторону. Поскольку объем газообразных реагентов и продуктов пропорционален сумме их стехиометрических коэффициентов (обозначенной $\sum v_{\text{реаг.}}$ и $\sum v_{\text{прод.}}$), то изменение давления в гомогенных реакциях (5.1) сместит равновесие в следующем направлении, тем самым уменьшая эффект внешнего воздействия на систему:

увеличение
давления

$$\begin{aligned} \sum v_{\text{реаг.}} > \sum v_{\text{прод.}} & (\rightarrow) \\ \sum v_{\text{реаг.}} < \sum v_{\text{прод.}} & (\leftarrow) \end{aligned}$$

Уменьшение
давления

$$\begin{aligned} \sum v_{\text{реаг.}} > \sum v_{\text{прод.}} & (\leftarrow) \\ \sum v_{\text{реаг.}} < \sum v_{\text{прод.}} & (\rightarrow) \end{aligned}$$

Четкой градации, конкретных значений границ давления (числовых) не существует. Тем не менее сложившаяся практика позволяет сделать такие определения в порядке нарастания давления:

Вакуум – газовая среда, которая состоит из отдельных, далекоудаленных молекул, не взаимодействующих друг с другом. Поведение газа в вакуумных приборах зависит от соотношения между длиной свободного пробега молекул (расстояние между последовательными столкновениями) и размером молекулы l и d :

$l \gg d$ – высокий вакуум $p < 10^{-1}$ Па;

$l \approx d$ – средний $p = 100 - 0,1$ Па;

$l \ll d$ – низкий $p > 100$ Па.

Разряжение – это состояние сплошной газовой среды, в которой давление ниже атмосферного, т.е. находится между атмосферой и вакуумом. Соответственно бывает малое и глубокое разряжению

Давление

В экспериментальной физике считалось, что высокое давление – это когда уже нельзя пользоваться стеклянными приборами и сосудами (водяными манометрами). В последующем, применительно к компримированию жидкостей и газов, стали считать: *низкое* давление – порядка нескольких атмосфер, *среднее* – нескольких десятков атмосфер (до 10 МПа) и *высокое* – свыше 10 МПа. По мере развития техники, повышения параметров процессов в химии, металлургии, спецтехнике появилось понятие *сверхвысокое давление*. Работы в области таких давлений были закрытыми, на что были разработаны регламентирующие документы, согласно которым, например, в компрессорной технике считалось, что центробежные компрессоры сверхвысокого давления – с давлением нагнетания свыше 32,0 МПа, а поршневые (объёмные) компрессоры – свыше 100 МПа.

Эффективность гетерогенных технологических процессов (роль жидкой, твёрдой и газовой фаз)

Если гетерогенный процесс контролируется химической реакцией на поверхности, то это означает, что один или несколько исходных компонент химической реакции (газообразных или жидких) должен в течение значительного промежутка времени быть связанным с поверхностью твёрдого компонента. Элементарные процессы на этой стадии гетерогенной реакции лучше всего изучены применительно к каталитическим процессам, то есть к таким, в которых размеры гранулы твёрдой фазы практически не меняются.

Силы, действующие на поверхности твёрдого тела, ненасыщены независимо от того, может быть это тело катализатором или не может. Поэтому всякий раз, когда свежая поверхность подвергается действию газа, на ней создается более высокая концентрация молекул газа, чем в объеме собственно газовой фазы. Такое преимущественное концентрирование молекул на поверхности называется адсорбцией. Хотя сила адсорбции, т. е. прочность связи молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, а также величина адсорбции могут сильно меняться от системы к системе, тем не менее, все случаи адсорбции можно разделить на два основных типа: физическую адсорбцию и хемосорбцию.

Физическая адсорбция вызывается силами молекулярного взаимодействия, к числу которых относятся силы взаимодействия постоянных и индуцированных диполей, а также силы квадрупольного притяжения. Поэтому физическую адсорбцию часто называют также «вандерваальсовой» адсорбцией.

Хемосорбция связана с перераспределением электронов взаимодействующих между собой газа и твердого тела с последующим образованием химических связей. Иными словами, физическая адсорбция подобна конденсации паров с образованием жидкости или процессу сжижения газов, а хемосорбция может рассматриваться как химическая реакция, протекание которой ограничено поверхностным слоем адсорбента.

В качестве лучшего критерия различия двух видов адсорбции можно использовать величину теплоты адсорбции. Количество выделяющегося в процессе физической адсорбции тепла, отнесенное к 1 молю адсорбированного газа, обычно изменяется в пределах 2—20 ккалорий. Теплота физической адсорбции может составлять до 20 ккал/моль. Теплота физической адсорбции газа редко превышает теплоту его сжижения более чем в 2—3 раза.

При хемосорбции обычно выделяется большее количество тепла. Например, теплота хемосорбции кислорода на некоторых металлах может достигать в расчете на 1 моль газа нескольких сотен килокалорий. Как правило, теплота хемосорбции редко бывает меньше 20 ккал-моль, но известны случаи, когда эти величины имеют значения, соответствующие теплотам физической адсорбции.

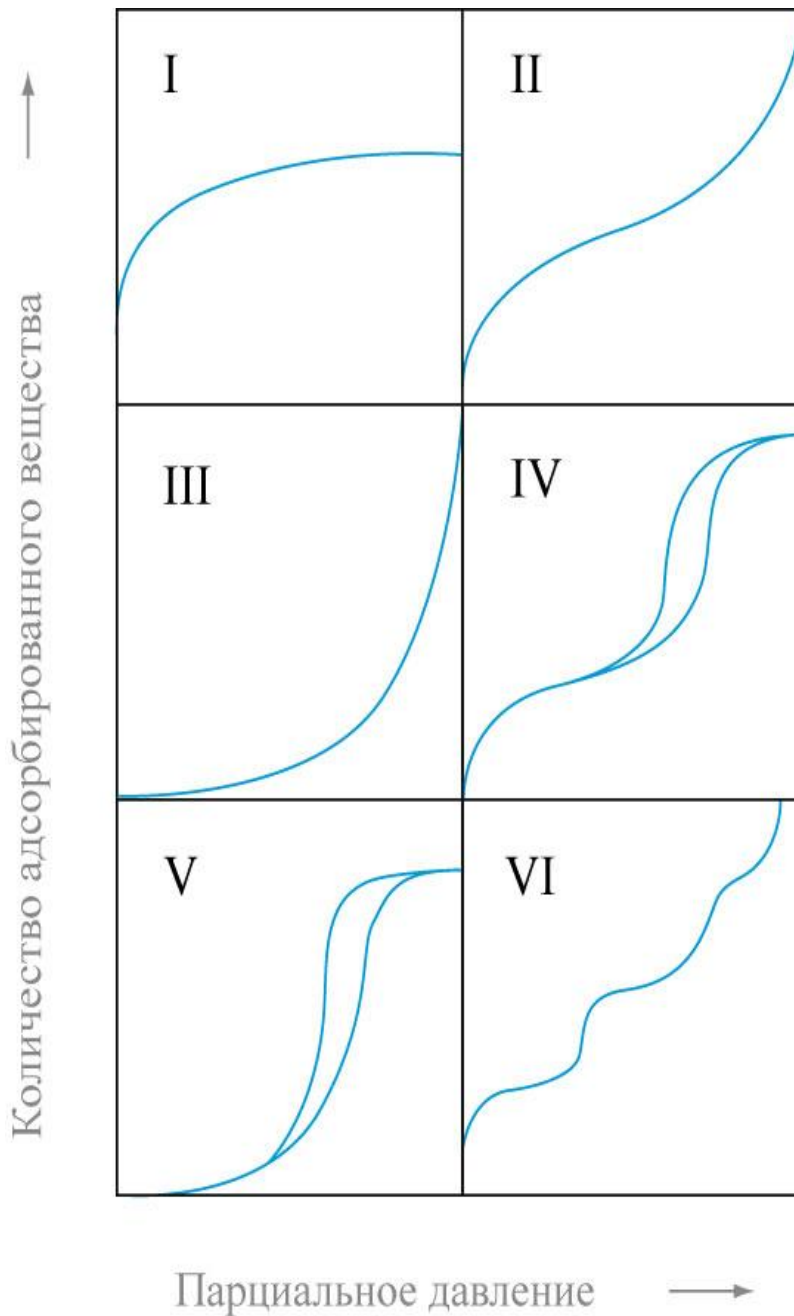
Во многих случаях общая скорость реакции лимитируется не адсорбцией или десорбцией, а скоростью реакции между хемосорбированными частицами. Такой механизм реакции называют механизмом Ленгмюра—Хиншелвуда. Названия «механизм Ленгмюра—Ридила, Ридила или Ридила-Эли» применяют к механизмам тех реакций, в которых предполагается, что хемосорбированная частица реагирует с молекулой из газовой фазы или с физически адсорбированной молекулой.

Модель Ленгмюра-Хиншелвуда

Эта модель предполагает выполнение всех предположений, лежащих в основе вывода уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра. Строгая теория изотермы адсорбции была предложена Ленгмюром для модели монослойной адсорбции на однородной поверхности, в которой можно пренебречь силами притяжения между молекулами адсорбата и их подвижностью вдоль поверхности. Уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$\Theta = a_m bP / (1 + bP)$$

где Θ — доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами, b — адсорбционный коэффициент, зависящий от энергии адсорбции и температуры; a_m — емкость монослоя, P — давление реагента.



Различают шесть основных типов изотерм адсорбции (см. рисунок). Тип I характерен для микропористых твёрдых тел с относительно малой долей внешней поверхности. Тип II указывает на полимолекулярную адсорбцию на непористых или макропористых адсорбентах. Тип III характерен для непористых сорбентов с малой энергией взаимодействия адсорбент-адсорбат. Типы IV и V аналогичны типам II и III, но для пористых адсорбентов. Изотермы типа VI характерны для непористых адсорбентов с однородной поверхностью.

В гомогенных процессах усиление перемешивания содействует выравниванию концентраций исходных веществ во всем объеме и увеличению числа столкновений реагирующих молекул. В гетерогенных системах Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж при отсутствии перемешивания фаз массопередача полностью определяется скоростью молекулярной диффузии передаваемого компонента в неподвижном слое жидкости или газа, прилегающем к поверхности соприкосновения фаз. При перемешивании толщина неподвижных слоев или ламинарных слоев, в которых жидкость или газ текут спокойно параллельно поверхности соприкосновения, уменьшается; происходит завихрение (турбулизация) спокойных параллельных струй; медленная молекулярная диффузия заменяется быстрой турбулентной. В то же время перемешивание, как правило, увеличивает поверхность соприкосновения реагирующих фаз. Из трех рассмотренных направлений увеличения константы скорости процесса используют прежде всего то, которое ускоряет наиболее медленную стадию процесса.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз F в гетерогенных системах производится различно в зависимости от вида системы: Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж (несмешивающиеся) и Т—Т, а также от необходимого режима процесса, т. е. применяемых давлений, температур, концентраций реагентов, катализаторов и т. п. Способ создания поверхности соприкосновения определяет конструкцию аппарата для данной агрегатной системы.

Во всех случаях стремятся увеличить поверхность более тяжелой (плотной) фазы — твердой в системах Г—Т, Ж—Т и жидкой в системе Г—Ж; более же легкая фаза во всех типах аппаратов омывает поверхность тяжелой фазы.

В системе газ — жидкость (Г—Ж) основные способы создания поверхности соприкосновения (большой площади F) и соответственно принципы устройства аппаратов можно разделить на четыре класса.

1. Развитие поверхности жидкой фазы распределением жидкости в виде тонкой пленки на поверхности насадочных тел (насадки), заполняющих реакционный объем аппарата.
2. Развитие поверхности жидкой фазы за счет диспергирования, т. е. разбрызгивания, распыления ее пневматическим или механическим способом в объеме или потоке газа, проходящего через полую камеру или башню.
3. Развитие поверхности взаимодействия фаз за счет диспергирования газа в объеме жидкости, путем барботажа, т. е. пропускания (пробульквания) пузырьков газа через слой жидкости в колоннах с ситчатыми полками (решетками) или колпачковыми тарелками. Площадь соприкосновения фаз равна поверхности всех пузырьков, соответственно массопередачу можно назвать пузырьковой.
4. Создание взвешенного слоя подвижной пены при пропускании газа снизу вверх через решетку пенного аппарата и находящуюся на ней жидкость с такой скоростью, при которой силы трения газа о жидкость уравнивают массу последней. В результате образуется взвешенный слой подвижной пены в виде быстро движущихся пленок струй и капель жидкости, тесно перемешанных с пузырьками и струями газа. В пенных аппаратах получается наибольшая (из всех четырех типов аппаратов) поверхность соприкосновения газа с жидкостью; вследствие сильного перемешивания фаз и непрерывного обновления поверхности жидкости устраняются диффузионные сопротивления и возрастает коэффициент массопередачи (и теплопередачи).

В системах газ — твердое (Г—Т) и жидкость — твердое (Ж—Т) большая площадь соприкосновения фаз достигается, прежде всего, измельчением твердого материала или применением пористых кусков и гранул (зерен) его, в которых внутренняя поверхность пор может в сотни раз превышать наружную поверхность кусочка. Таким образом, для увеличения поверхности соприкосновения необходимо, во-первых, повысить дисперсность материала или пористость его кусков. Во-вторых, необходимо создать в аппарате такие условия, при которых вся или большая часть поверхности твердых частиц омывается потоком газа или жидкости.

Основные способы решения этой задачи:

1. Перемешивание измельченного твердого материала механическими мешалками на полках аппарата, омываемых сверху газом или жидкостью
2. Перемешивание тонко измельченного твердого материала в объеме (в потоке) газа или жидкости, при котором площадь соприкосновения достигает предельной величины, равной общей поверхности всех твердых частиц.
3. Пропускание потока газа или жидкости через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, лежащего на колосниках или решетках.
4. Перемешивание во взвешенном (кипящем, псевдоожигенном) слое. Взвешенный слой образуется при пропускании газа или жидкости снизу вверх через слой измельченного твердого материала с такой скоростью w_{cp} , при которой частицы взвешиваются, плавают и пульсируют в потоке газа или жидкости, но не покидают пределов взвешенного слоя. В гидродинамическом отношении взвешенный слой в системе газ — твердое подобен пенному слою.

Классификация составов химических систем и методов их графического изображения.

Зависимость между составом, свойством и состоянием системы наиболее наглядно выражается графически, путем построения равновесных диаграмм «состав-свойство». Их графическое изображение и информация, которую можно получить из диаграмм состояния во многом определяются способом выражения концентраций компонентов системы.

Концентрация раствора наиболее часто выражается следующим образом:

1. Числом граммов соли, растворенной в 100 г раствора (выражение концентрации в весовых отношениях — в весовых процентах).
2. Числом граммов соли растворенной в 100 (1000) г растворителя.
3. Числом граммов соли, растворенной в 100 (1000) мл раствора (выражение концентрации в объемно-весовых отношениях—в объемных процентах).
4. Числом молей соли, растворенной в 100 (1000) молях растворителя.
5. Атомными процентами.
6. Молярными процентами.
7. Ионными процентами (ион-эквиваленты).
8. Числом грамм-молей соли, растворенной в 1 л раствора (молярные растворы).
9. Числом грамм-эквивалентов в 1 л раствора (нормальные растворы).

При анализе фазовых равновесий очень важно учитывать те ограничения, которые накладывает правило фаз Гиббса.

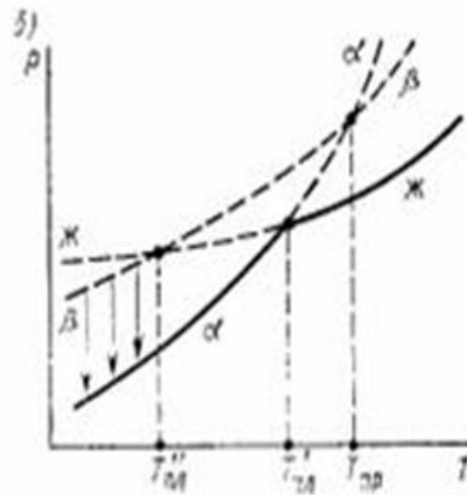
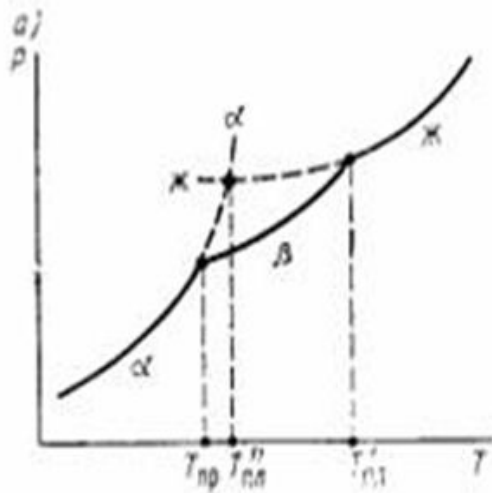
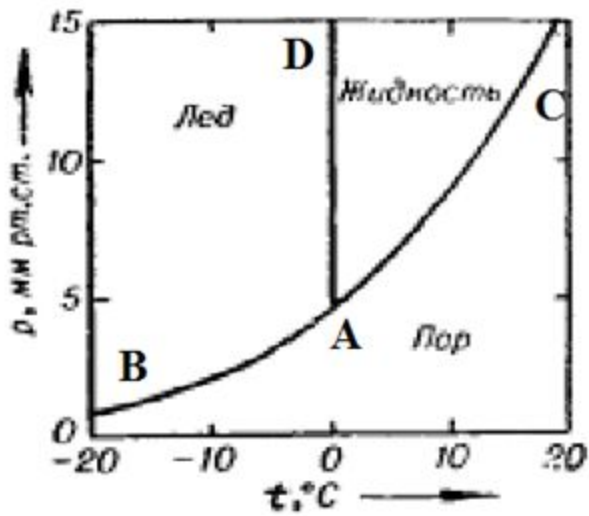
Для системы из c компонентов и ϕ фаз при температуре T и давлении p , причем между компонентами возможны r' независимых химических реакций, не считая простых переходов химических веществ из одной фазы в другую число независимых интенсивных переменных w :

$$w = 2 + (c - r') - \phi$$

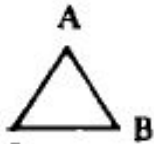
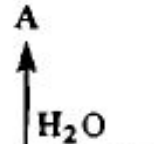
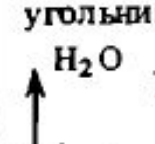
Для однокомпонентной системы $c=1$, $r'=0$ и потому для данной системы возможны следующие варианты фазового состояния:

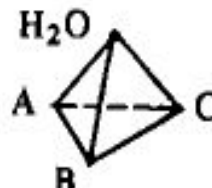

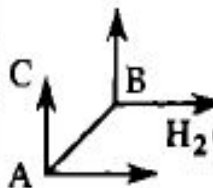


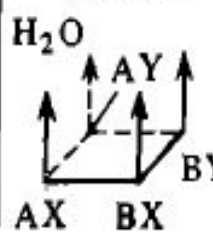
- однофазная область с двумя независимыми переменными (температура и давление), когда $c=1$, $r'=0$;
- двухфазная область с одной независимой переменной (температура или давление), когда $\phi = 2$, $w=1$;
- трёхфазная (безвариантная область), когда $\phi = 3$, $w=0$.

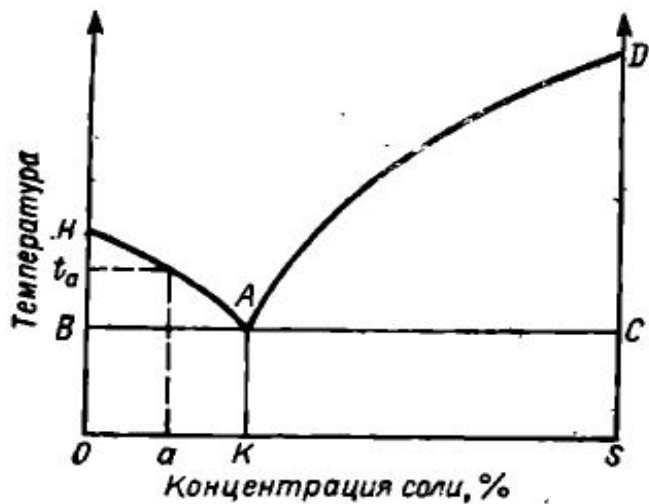
Для однокомпонентной системы существуют следующие способы отображения:



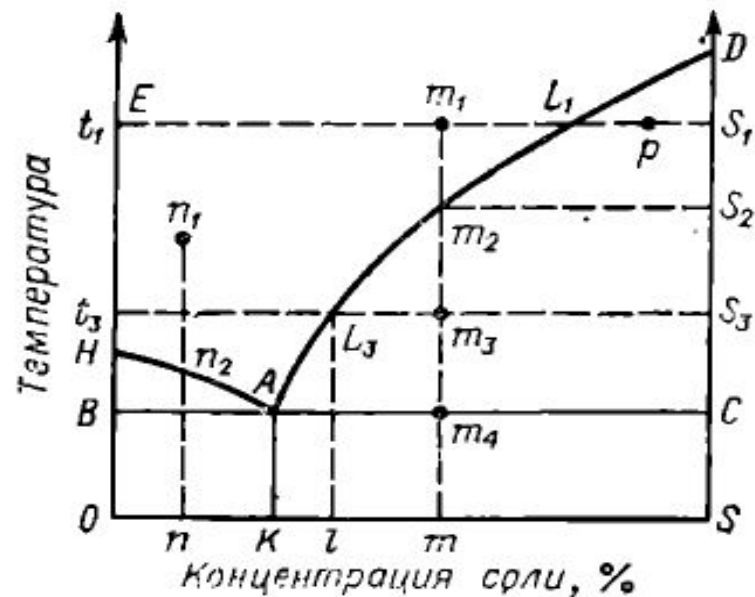
Способы изображения диаграмм состояния двойных, тройных и четверных систем по Соколовскому

Компонентность систем		Способы выражения состава системы					
		I	II		III	IV	
		проценты или доли (массовые, молярные, атомные)	количество солей, отнесенное к постоянному количеству растворителя (воды)		количество растворителя (воды), отнесенное к постоянному количеству всех солей	количество двух компонентов, отнесенное к постоянному количеству остальных компонентов (солей)	
		косоугольные координаты	прямоугольные координаты	косоугольные координаты	прямоугольные координаты		
Двойные		① $\begin{array}{ccc} & \longrightarrow & \\ \text{H}_2\text{O} & & \text{A} \\ [A] + [\text{H}_2\text{O}] = K & & \end{array}$		⑧ $\begin{array}{ccc} & \longrightarrow & \\ \text{H}_2\text{O} & & \text{A} \\ [\text{H}_2\text{O}] = K & & \end{array}$	⑬ $\begin{array}{ccc} & \longrightarrow & \\ \text{A} & & \text{H}_2\text{O} \\ [A] = K & & \end{array}$		
Тройные		② Гиббс, Розебом Равносторонний треугольник  $[A] + [B] + [\text{H}_2\text{O}] = K$	③ Розебом Прямоугольный треугольник  $[A] + [B] + [\text{H}_2\text{O}] = K$		⑨ Схрейнемакерс Прямой угол  $[\text{H}_2\text{O}] = K$	⑭ Алькемаде, Федоров Прямоугольник  $[A] + [B] = K$	

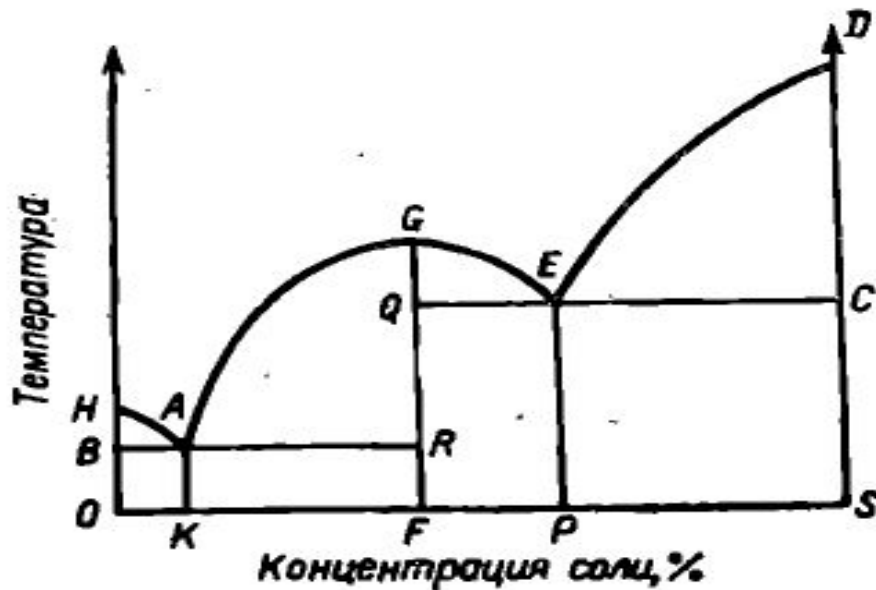
	I	II	III	IV	
Четверные простые	<p>④ Розебом, Федоров Правильный тетраэдр</p>  <p>$[A] + [B] + [C] + [H_2O] = K$</p>	<p>⑤ Схрейне-макерс Прямоугольный тетраэдр</p> 	<p>⑩ Схрейне-макерс Трехгранный угол</p>  <p>$[H_2O] = K$</p>	<p>⑮ Иенеке, Буке Трехгранная призма</p>  <p>$[A] + [B] + [C] = K$</p>	<p>⑰ Федоров Прямой двухгранный угол</p>  <p>$[A] + [B] = K$</p>
Четверные взаимные	<p>⑥ Розебом, Левенгерц Правильная четырехгранная пирамида</p>  <p>$[A] + [B] + [X] + [Y] + [H_2O] = K$ $[A] + [B] = [X] + [Y]$</p>	<p>⑦ Соколовский Пирамида из двух прямоугольных тетраэдров</p> 	<p>⑪ Левенгерц, Вант-Гофф Четырехгранный угол</p>  <p>$[H_2O] = K$ $[A] + [B] = [X] + [Y]$</p>	<p>⑫ Микулин Четырехгранный угол</p> 	<p>⑯ Иенеке, Ле Шателле Четырехгранная призма</p>  <p>$[A] + [B] = K$ $[X] + [Y] = K$</p>



Изобарическое сечение бинарной диаграммы состояния

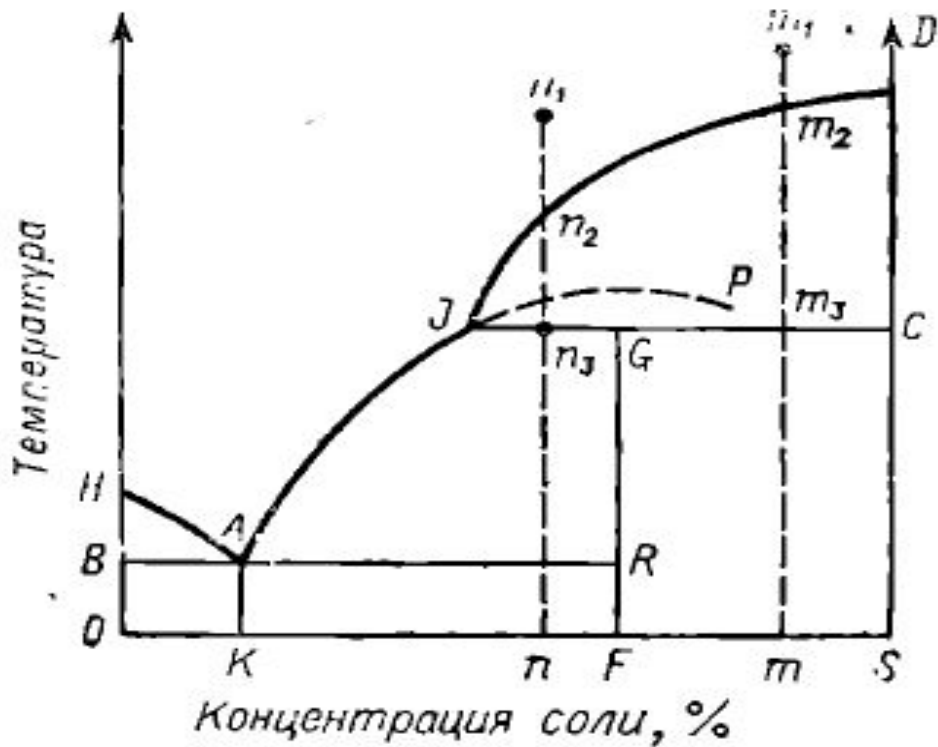


Анализ процессов растворения, испарения и кристаллизации в бинарной системе



Кривые растворимости с явными (открытыми) максимумами

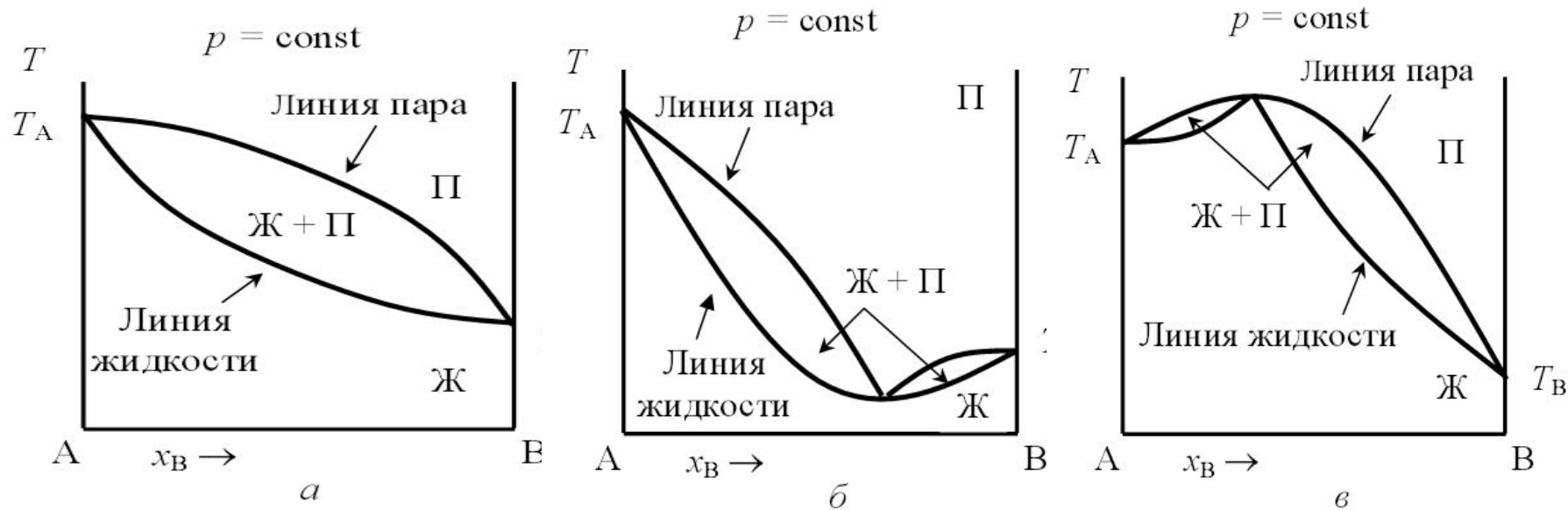
Когда соль образует с водой кристаллогидраты, на кривой растворимости появляются характерные изломы — это кристаллогидрат — это индивидуальное химическое соединение, обладающее вполне определенными свойствами. Поэтому, если в системе соль—вода может существовать кристаллогидрат, устойчивый при любой температуре вплоть до температуры его плавления, мы можем рассматривать диаграмму этой системы как бы состоящей из двух диаграмм для систем: вода—кристаллогидрат и кристаллогидрат—безводная соль.



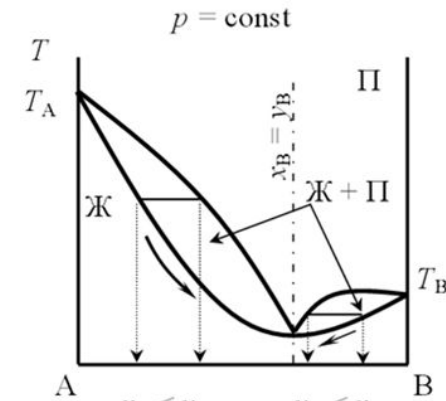
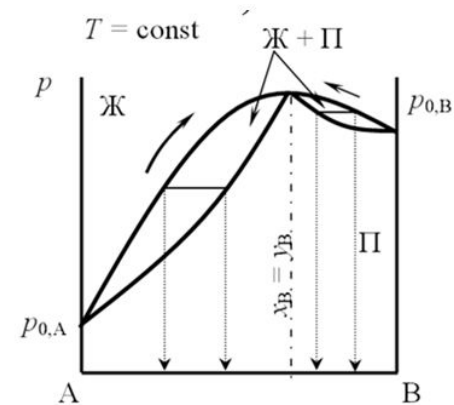
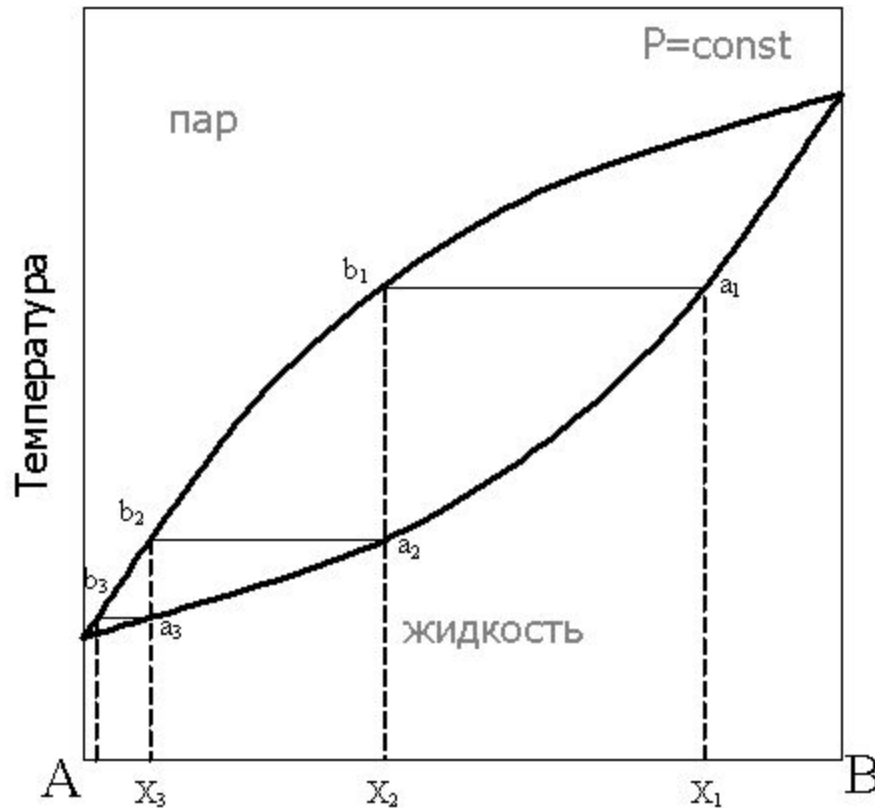
Кривые растворимости со скрытыми максимумами

На диаграмме AJGR — поле кристаллизации кристаллогидрата, JDC — поле кристаллизации безводной соли. В области BOFR находятся две твердые фазы — лед и кристаллогидрат, а в области GFSC — кристаллогидрат и безводная соль. Точка перехода J (а также все точки на линии JC) инвариантна. Здесь в равновесии сосуществуют четыре фазы: пар, раствор состава точки J, кристаллогидрат и безводная соль. При плавлении кристаллогидрата состава F в точке G получаемый раствор имеет состав точки перехода J, не совпадающий с составом кристаллогидрата. Такой процесс называют инконгруэнтным, а точку J — точкой инконгруэнтного превращения. Инконгруэнтную точку J называют также перитектической точкой и

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем типа «жидкость - пар». Законы Коновалова



Изобарические диаграммы состояния «жидкость пар» двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состоянии с незначительными (а), значительными положительными (с минимумом температуры кипения), (б) и отрицательными (с максимумом температуры кипения) (в) отклонениями от идеальности. Точки экстремума (минимума (б) или максимума (в)) на зависимостях $T=f(x_B)$ называются азеотропными точками (точками азеотропа). а отвечающие им температуры и составы (при $p = \text{const}$) температурами и составами азеотропа (азеотропными составами) соответственно.



В общем случае взаимосвязь между составами находящихся в равновесии в гетерогенной системе насыщенным паром и жидкостью (раствором) выражается при помощи законов Коновалова.

1-й закон Коновалова: насыщенный пар над раствором обогащен по сравнению с этим раствором тем компонентом, увеличение содержания которого в растворе (добавление которого к раствору) приводит к повышению общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$) и уменьшению температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$).

2-й закон Коновалова: в точках экстремума (максимума или минимума) общего давления насыщенного пара над раствором (при $T = \text{const}$) или температуры кипения раствора (при $p = \text{const}$) составы находящихся в равновесии жидкой и парообразной фаз совпадают.