

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.

**КОМПЛЕКС НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОГО
ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2019

Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин: Комплекс навчально-методичного забезпечення дисципліни [Електронний ресурс] : навчальний посібник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / В.І. Супрунчук, М.І. Літинська, О.В. Іванюк; КПІ ім. Ігоря Сікорського – Електронні текстові дані (1 файл: 0,25 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 49 с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського

(протокол № 6 від 31.01.2020 р.)

за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету

(протокол № 10 від 25.11.2019 р.)

Електронне мережне навчальне видання

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.

КОМПЛЕКС НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ

Автори: *Супрунчук Володимир Ілліч, к.х.н., доцент*
Літинська Марта Ігорівна, асистент
Іванюк Олена Володимирівна, к.т.н., доцент

Рецензент: *Мотронюк Тетяна Іванівна, к.т.н., доцент*

Відповідальний редактор: *Толстопалова Наталія Михайлівна., к.т.н., доцент*

Навчальний посібник містить розділи, що стосуються самостійної роботи студентів, практичних занять та виконання розрахункової роботи для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення».

Завданням дисципліни «Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин» є вивчення закономірностей хімічних перетворень в умовах промислового виробництва, набуття студентами навичок розрахунків матеріальних та теплових балансів систем, іонно-молекулярного складу розчинів тощо.

© В.І. Супрунчук, М.І. Літинська, О.В. Іванюк 2019

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019

ЗМІСТ

	Стор.
Вступ	4
1 Практичні заняття	5
1.1 Матеріальний баланс процесу виробництва хімічної продукції	9
1.2 Рівноважні процеси в ХТНР	10
1.3 Реальні газові системи в ХТНР та їх термодинаміка	23
2 Розрахункова робота	31
2.1 Теоретичні відомості	31
2.2 Завдання для виконання розрахункової роботи	34
3 Модульна контрольна робота	36
3.1 Перелік питань для МКР	36
4 Вказівки для самостійного опанування курсу	39
Список рекомендованої літератури	49

ВСТУП

При проектуванні нових та реконструкції діючих виробництв хімічної продукції одним із основних етапів є розрахунок матеріального і теплового балансів процесу.

Технології неорганічних речовин в газових системах (виробництво синтез-газу, синтез аміаку та метанолу, виробництво сульфатної кислоти тощо) ґрунтується, в основному, на простих та складних послідовно-паралельних реакціях. Причому технологічний процес проводиться з використанням нестехіометричної вихідної суміші, до складу якої можуть входити продукти реакції та інертні домішки. В такому випадку для розрахунку складу рівноважної суміші (що використовується для складання матеріального балансу і для визначення швидкості процесу) важливо користуватись специфічними розрахунковими рівняннями які б враховували наведені особливості технологічного процесу.

Окрім того, технологічні процеси виробництва неорганічних речовин часто проводяться з використанням високих тисків (тобто в області реальних газів) де термодинамічні функції ентальпія, ентропія, теплоємність тощо залежить не тільки від температури, а і від тиску. Цей факт необхідно враховувати для правильного розрахунку теплового балансу процесу.

Для процесів, що протікають в водних розчинах (виробництво фосфоровмісних добрив, водоочищення тощо) необхідні навички обчислення іонно-молекулярного складу розчинів, які здобуваються не тільки на практичних заняттях, а і при виконанні розрахункової роботи.

1 ПРАКТИЧНІ ЗАНЯТТЯ

Основні завдання циклу практичних занять з кредитного модуля «Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин» є закріплення теоретичних знань, що набуті на лекціях та при самостійній роботі, для вирішення конкретних практичних завдань та прикладів з фахового напрямку. Для цього на практичних заняттях детально вивчаються: розрахунки фізико-хімічні властивостей компонентів сировини, готового продукту при різних температурах та тисках; обґрунтування та розрахунок значення технологічних параметрів; обчислення оптимальних режимів проведення процесів.

Таблиця 1.1 – Теми практичних занять

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань (перелік дидактичного забезпечення, посилання на літературу та завдання на СРС)
1-2	<p>Стехіометричні розрахунки. Матеріальний баланс. Взаємозв'язок ступенів перетворення та кількості сировини і продуктів за стехіометричними рівняннями.</p> <p><i>Література:</i> [1,2,4]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання математичного виразу стехіометричного закону для стехіометричних розрахунків [1,2,4]. Розрахунок рівноважного виходу продукту газо-фазної реакції з використанням понять ступінь перетворення.</p> <p><i>Література:</i> [1,2,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання математичного виразу стехіометричного закону для складання рівнянь розрахунку рівноважного значення ступеня перетворення [1,2,9].</p>
3	<p>Розрахунок рівноважного виходу продукту газо-фазної реакції з використанням поняття міра реакції.</p> <p><i>Література:</i> [1,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання математичного виразу стехіометричного закону для складання рівнянь розрахунку рівноважного значення міри реакції [1,9].</p>

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань (перелік дидактичного забезпечення, посилання на літературу та завдання на СРС)
4	<p>Розрахунок рівноважного виходу продукту газо-фазної реакції з використанням методу балансу кількості атомів елементів речовин компонентів реакції.</p> <p><i>Література:</i> [1,8,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику складання розрахункового рівняння з використанням балансу кількості атомів [1,8,9] .</p>
5-6	<p>Розрахунок рівноважного виходу продукту газо-фазної реакції з використанням методу балансу кількості молів речовини.</p> <p><i>Література:</i> [1,2,8,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику складання розрахункового рівняння кількості молів речовини [1,2,8,9].</p> <p>Обчислення ентальпії газових компонентів сировини і продуктів хіміко-технологічного процесу при зміні температури і тиску реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,2,8,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання диференціальних рівнянь термодинаміки для обчислення ентальпії реального газу [1,2,8,9] .</p>
7	<p>Обчислення ентропії газових компонентів сировини і продуктів хіміко-технологічного процесу при зміні температури і тиску реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання диференціальних рівнянь термодинаміки для розрахунку ентропії реального газу [1,4,5,6,9].</p>
8	<p>Розрахунок внутрішньої енергії газових компонентів сировини і продуктів хіміко-технологічного процесу при зміні температури і тиску реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання диференціальних рівнянь термодинаміки для розрахунку внутрішньої енергії реального газу [1,4,5,6,9].</p>

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань (перелік дидактичного забезпечення, посилання на літературу та завдання на СРС)
9	<p>Обчислення теплоємності газових компонентів сировини і продуктів хіміко-технологічного процесу при зміні температури і тиску реального газу</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати використання диференціальних рівнянь термодинаміки для розрахунку теплоємності реального газу [1,4,5,6,9].</p>
10	<p>Обчислення значення константи рівноваги газо-фазного ХТП за участю реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання коефіцієнту фугітивності для обчислення константи рівноваги [1,4,5,6,9].</p>
11	<p>Розрахунок зміни температури при дроселюванні реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику інтегрування рівняння зміни температури при дроселюванні реального газу [1,4,5,6,9].</p>
12	<p>Розрахунок зміни температури при ізоентропійному розширенні ідеального та реального газу.</p> <p><i>Література:</i> [1,4,5,6,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання диференціальних рівнянь термодинаміки для розрахунку зміни температури в ізоентропійному процесі [1,4,5,6,9].</p>
13	<p>Обчислення іонного складу технологічного розчину у випадку примусового і контролюючого встановлення кислотності технологічного розчину.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання матеріального балансу за центральним атомом для складання розрахункових рівнянь [1,3,9].</p>
14	<p>Розрахунок іонного складу технологічного розчину при самочинному установленні рівноваги в розчині.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання матеріального балансу зо іонами водню для складання розрахункових рівнянь [1,3,9].</p>

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань (перелік дидактичного забезпечення, посилання на літературу та завдання на СРС)
15	<p>Розрахунок іонного складу технологічного розчину у випадку примусового і контрольованого установленні кислотності технологічної системи в присутності твердої фази.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання добутку розчинності для складання розрахункових рівнянь [1,3,9].</p>
16	<p>Розрахунок іонного складу технологічного розчину при самочинному установленні рівноваги технологічної системи в присутності твердої фази.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання балансу за іонами водню для складання розрахункового рівняння визначення розчинності твердої фази [1,3,9].</p>
17	<p>Обчислення іонного складу технологічної системи при розчиненні твердого компонента в розчині з однойменним катіоном або аніоном при встановленій і контрольованій кислотності розчину.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання балансу за центральним атомом для розрахунку розчинності твердої фази в присутності стороннього катіону або аніону для визначення розчинності твердої фази [1,3,9].</p>
18	<p>Обчислення іонного складу технологічної системи при розчиненні твердого компонента в розчині з однойменним катіоном або аніоном при самочинному встановленні рівноваги.</p> <p><i>Література:</i> [1,3,9]</p> <p><i>Завдання на СРС:</i> Опанувати методику використання матеріального балансу за іонами водню для визначення розчинності твердої фази при самочинному встановленні рівноваги [1,3,9].</p>

1.1 Матеріальний баланс процесу виробництва хімічної продукції

1.1.1 Теоретичні відомості

Матеріальний баланс складається з метою визначення матеріальних потоків хімічного виробництва. Він може бути як загальним щодо хімічного процесу, так і для окремої стадії процесу або реактора. В окремих випадках складається частковий матеріальний баланс щодо окремої речовини, яка приймає участь в технологічному процесі.

1.1.2 Завдання для обчислення матеріального балансу

а. Обчислити масу вихідного розчину $\omega_1(\text{CuSO}_4) = (2+0.1N)\%$ та масу кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для приготування $10N$ кг продукційноо розчину CuSO_4 $\omega_2(\text{CuSO}_4) = (7+0.1N)\%$, де N позначено номер варіанту. Для складання розрахункового рівняння використати частковий матеріальний баланс: 1 – за CuSO_4 ; 2 – за H_2O ; 3 - сумісно за CuSO_4 та H_2O для складання системи рівнянь; 4 – інші рівняння та системи рівнянь коректні з математичної точки зору (їх можна бути більше ніж 5).

б. Обчислити масу вихідного розчину $\omega_1(\text{ZnSO}_4) = (5 + 0.114N)\%$, $\omega_2(\text{ZnSO}_4) = (20 + 0.114N)\%$ та масу кристалогідрату $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для приготування $10N$ кг продукційного розчину $\omega(\text{ZnSO}_4) = (7 + 0.1N)\%$, де N позначено номер варіанту. Для складання розрахункового рівняння використати частковий матеріальний баланс: 1 – за ZnSO_4 ; 2 – за H_2O ; 3 - сумісно за ZnSO_4 та H_2O для складання системи рівнянь; 4 – інші рівняння та системи рівнянь коректні з математичної точки зору (їх можна бути більше ніж 5).

в. Обчислити масу вихідного розчину коагулянту – сульфату алюмінію $\omega_1(\text{Al}_2\text{O}_3) = (3 + 0.05N)\%$, та масу кристалогідрату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n обчислюється виходячи з вмісту Al_2O_3 в кристалогідраті), $\omega_2(\text{Al}_2\text{O}_3) = (14.1+0.02N)\%$ для приготування N тонн розчину коагулянту для місцевого використання, де N - це номер варіанту. Для складання розрахункових рівнянь

використати частковий матеріальний баланс: 1 – за $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – за H_2O ; 3 – сумісно за $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та H_2O для складання системи рівнянь; 4 – інші рівняння та системи рівнянь коректні з математичної точки зору, яких можна бути більше ніж 5.

г. Обчислити ступінь перетворення $X(\text{SO}_2)$ при окисненні SO_2 киснем повітря через перший шар каталізатору БАВ. Вихідні дані для розрахунку: концентрація SO_2 в вихідній реакційній суміші $\varphi_1(\text{SO}_2) = (7.1 + 0.05N)\%$; концентрація SO_3 в реакційній суміші після каталізатору $\varphi_2(\text{SO}_3) = (6.4 + 0.02N)\%$. Обчислення виконати з врахуванням та без врахування Δn реакції. Обчислити $X(\text{SO}_2)$ та похибку розрахунку без врахування Δn реакції.

1.2 Рівноважні процеси в ХТНР

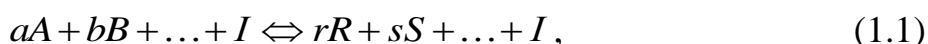
1.2.1 Теоретичні відомості

Вихідними даними для розрахунку складу рівноважної суміші є: склад вихідної реакційної суміші, включаючи продукти реакції, якщо вони є, та інертні домішки; технологічні параметри (температура і тиск), за яких здійснюється процес; чисельні значення констант рівноваги за заданих технологічних параметрах.

Мета розрахунку — визначити концентрацію продуктів реакції та вихідних речовин у рівноважній суміші.

Сутність розрахунку — рішення рівняння ізотерми хімічної реакції (ІХР) рівноважного процесу за заданих вихідних даних.

Складання рівняння ІХР. Для реакції, яка протікає в газовій фазі:



використовуючи термодинамічне визначення константи рівноваги реакції, що відбувається за участю газів, можна записати через парціальні тиски компонентів наступне рівняння:

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (1.2)$$

Щоб визначити традиційні концентрації компонентів, парціальні тиски можна представити через молярні частки і загальні тиски в системі:

$$p_i = N_i \cdot p \quad (1.3)$$

Використавши (1.3), рівняння (1.2) можна представити у вигляді:

$$K_p = \frac{N_R^r \cdot N_S^s}{N_A^a \cdot N_B^b} p^{\Delta\nu} \quad (1.4)$$

де $\Delta\nu = r + s - a - b$ – сума стехіометричних коефіцієнтів реакції. В термодинаміці (європейського стилю) приймають стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції зі знаком «+», а вихідної сировини – зі знаком «-». Стехіометричний коефіцієнт інертних домішок дорівнює нулю.

Рівняння (1.4) з чотирма невідомими вирішують з використанням стехіометричних закономірностей, які дозволяють виразити молярну частку кожного компоненту в стані рівноваги через молярну частку будь-якого довільного вибраного учасника реакції. Для цього за допомогою стехіометричного рівняння встановлюють функціональну залежність між кількістю моль довільного вибраного компонента та кількістю інших реагентів, які вступили в реакцію. Таку функціональну залежність встановлюють за допомогою понять: ступеня перетворення; міри реакції, складають баланс кількості моль до і після реакцій, а також використовуючи закон збереження кількості атомів елементів до і після реакції. Перераховані поняття використовують для складання стехіометричного балансу реакції, на основі якого визначають молярні частки компонентів, наведені в рівнянні (1.4). Наприклад, з використанням поняття ступеня перетворення справедливі наступні висновки. На підставі законів стехіометрії кількості компонентів, що прореагували та утворилися, пропорційні коефіцієнтам рівняння (1.1):

$$\frac{dn_A}{-a} = \frac{dn_B}{-b} = \frac{dn_R}{r} = \frac{dn_S}{s} = \Delta\xi, \quad (1.5)$$

де $\Delta\xi$ – міра реакції.

Використавши вираз (2.5), кількість речовин, що утворилися та прореагували можна виразити, наприклад, через речовину А:

$$dn_B = \frac{b}{a} dn_A; \quad dn_R = -\frac{r}{a} dn_A; \quad dn_S = -\frac{s}{a} dn_A \quad (1.6)$$

або в інтегральній формі:

$$n_{B_0} - n_B = \frac{b}{a}(n_{A_0} - n_A); \quad n_{R_0} + n_R = \frac{r}{a}(n_{A_0} - n_A); \quad n_{S_0} - n_S = \frac{s}{a}(n_{A_0} - n_A). \quad (1.7)$$

На підставі (1.7) кількість речовин, що утворилися та прореагували можна представити наступним чином:

$$n_B = n_{B_0} - \frac{b}{a}(n_{A_0} - n_A); \quad n_R = n_{R_0} + \frac{r}{a}(n_{A_0} - n_A); \quad n_S = n_{S_0} + \frac{s}{a}(n_{A_0} - n_A).$$

Виходячи з поняття ступеня перетворення:

$$X_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}}, \quad (1.8)$$

отримуємо

$$n_{A_0} - n_A = n_{A_0} \cdot X_A. \quad (1.9)$$

Використовуючи (1.9), представимо кількість речовин через ступінь перетворення А (X_A):

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_0} - n_{A_0} X_A; & n_B &= n_{B_0} - \frac{b}{a} n_{A_0} X_A; & n_R &= n_{R_0} + \frac{r}{a} n_{A_0} X_A; \\ n_S &= n_{S_0} + \frac{s}{a} n_{A_0} X_A. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Молярна частка кожного компонента у стані рівноваги розраховується згідно визначенню за формулою:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (1.11)$$

Для визначення $\sum n_i$ в стані рівноваги просумуємо вираз (1.10) з урахуванням того, що вихідна кількість інертних домішок в ході реакції не змінюється, а також, що $1 = a/a$:

$$\sum n_i = \sum n_{i_0} + \frac{\Delta \nu}{a} n_{A_0} X_A. \quad (1.12)$$

З урахуванням (1.11) молярні частки компонентів в стані рівноваги можна представити наступним чином:

$$N_A = \frac{n_{A_0} - n_{A_0} X_A}{\sum n_{i_0} + \frac{\Delta \nu}{a} n_{A_0} X_A}; N_B = \frac{n_{B_0} - \frac{b}{a} n_{A_0} X_A}{\sum n_{i_0} + \frac{\Delta \nu}{a} n_{A_0} X_A}; \quad (1.13)$$

$$N_R = \frac{n_{R_0} + \frac{r}{a} n_{A_0} X_A}{\sum n_{i_0} + \frac{\Delta \nu}{a} n_{A_0} X_A}.$$

Поділивши чисельник і знаменник виразів (1.13) на $\sum n_{i_0}$, отримаємо вираз для розрахунку молярних часток компонентів в стані рівноваги через молярну частку компонентів у вихідній реакційній суміші:

$$N_A = \frac{N_{A_0} - N_{A_0} X_A}{1 + \frac{\Delta \nu}{a} N_{A_0} X_A}; \dots; N_R = \frac{N_{R_0} + \frac{r}{a} N_{A_0} X_A}{1 + \frac{\Delta \nu}{a} N_{A_0} X_A}; \dots \quad (1.14)$$

Використовуючи вираз (1.14), рівняння ЗДМ (1.4) можна представити в наступному вигляді:

$$K_p = \frac{(N_{R_0} + \frac{r}{a} N_{A_0} X_A)^r \cdot (N_{S_0} + \frac{s}{a} N_{A_0} X_A)^s}{(N_{A_0} - N_{A_0} X_A)^a \cdot (N_{B_0} - \frac{b}{a} N_{A_0} X_A)^b} \cdot \frac{p^{\Delta \nu}}{(1 + \frac{\Delta \nu}{a} N_{A_0} X_A)^{\Delta \nu}}. \quad (1.15)$$

При використанні поняття міри реакції розрахункове рівняння ЗДМ буде мати вигляд:

$$K_p = \frac{(n_{R_0} + r\Delta\xi)^r \cdot (n_{S_0} + s\Delta\xi)^s}{(n_{A_0} - a\Delta\xi)^a \cdot (n_{B_0} - b\Delta\xi)^b} \cdot \frac{p^{\Delta\nu}}{(\sum n_{i_0} + \Delta\nu\Delta\xi)^{\Delta\nu}}. \quad (1.16)$$

Рівняння вирішується відносно $\Delta\xi$, за яким визначають n_A , n_B , n_R і n_S .

При балансі кількості моль речовин у вихідній суміші та в стані рівноваги для розрахунку кількості моль в стані рівноваги справедливе рівняння:

$$K_p = \frac{(n_{R_0} + \frac{r}{a}n_A)^r \cdot (n_{S_0} + \frac{s}{a}n_A)^s}{(n_{A_0} - n_A)^a \cdot (n_{B_0} - \frac{b}{a}n_A)^b} \cdot \frac{p^{\Delta\nu}}{(\sum n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{a}n_A)^{\Delta\nu}}, \quad (1.17)$$

де n_A – кількість моль компонента А, яке витрачається в процесі реакції для досягнення стану рівноваги.

Рівняння (1.17) вирішується відносно n_A , а потім визначають кількість моль інших компонентів.

Щоб розрахувати склад рівноважної суміші, використовуючи закон збереження кількості атомів елементів, для рівноважного стану складають систему балансових рівнянь за кожним видом атома, що входять до складу молекули вихідних речовин та продуктів реакції.

В систему рівнянь включається також рівняння ІХР:

$$\left. \begin{aligned} E_{1A}(n_{A_0} - n_A) + E_{1B}(n_{B_0} - n_B) + \dots + E_{1R}(n_{R_0} - n_R) + E_{1S}(n_{S_0} - n_S) + \dots &= 0; \\ E_{2A}(n_{A_0} - n_A) + E_{2B}(n_{B_0} - n_B) + \dots + E_{2R}(n_{R_0} - n_R) + E_{2S}(n_{S_0} - n_S) + \dots &= 0; \\ \dots & \\ E_{kA}(n_{A_0} - n_A) + E_{kB}(n_{B_0} - n_B) + \dots + E_{kR}(n_{R_0} - n_R) + E_{kS}(n_{S_0} - n_S) + \dots &= 0; \end{aligned} \right\} (1.18)$$

$$K_p = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_A^a \cdot n_B^b} \left(\frac{p}{\sum n_{i_0} + \frac{\Delta\nu}{a}n_A} \right),$$

де $E_{1A}, E_{1B}, E_{1R}, E_{1S}$ – кількість атомів елемента 1 в молекулах речовин А, В, R, S; $E_{2A}, E_{2B}, E_{2R}, E_{2S}$ – кількість атомів елемента 2 в молекулах тих же речовин і т. д.; $n_A, n_B, n_R, n_S \dots n_M$ – кількість моль речовин А, В, R, S, ... , М в стані рівноваги. Ці величини повинні бути обчисленні при розрахунку системи рівнянь.

Для рішення системи рівнянь кількість моль в стані рівноваги $n_B, n_R, n_S \dots n_M$ виражаються, наприклад, через n_A і підставляються в рівняння ЗДМ. Кількість моль інертних домішок входить до $\sum n_{i_0}$.

Для розрахунку рівноважного складу системи з паралельними та послідовними реакціями застосовують ті ж поняття, що і при розрахунку простих рівноваг. При цьому для кожної реакції приймаються свої $X_{A1}, X_{A2}, \dots, X_{Ak}; \Delta \xi_1, \Delta \xi_2, \dots, \Delta \xi_k; \Delta \nu_1, \Delta \nu_2, \dots, \Delta \nu_k$ тощо.

Оскільки для розрахунку значення K_p^0 використовується ентропія хімічної реакції

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (1.19)$$

а абсолютне значення ентропії речовини розраховується за стандартного тиску, то, використовуючи довідникові дані для розрахунку K_p^0 слід звертати увагу на одиниці стандартного тиску, за якого наводяться чисельні значення K_p або рівняння для її розрахунку. Одиниці стандартного тиску і тиску, наведеного в рівняннях ЗМД (1.4), (1.15), (1.16), повинні співпадати. Якщо в довідникових даних стандартний тиск виражено в атмосферах, то для перерахунку до значення стандартного тиску $p_0 = 1$ Па (кПа, МПа) табличне значення слід помножити на відповідний коефіцієнт:

$$\text{для Па } K_p^0 = K_p \cdot 101300^{\Delta \nu};$$

$$\text{для кПа } K_p^0 = K_p \cdot 101,3^{\Delta \nu};$$

$$\text{для МПа } K_p^0 = K_p \cdot 0,1013^{\Delta \nu}.$$

Приклад 1.1. Процес конверсії карбон(II) оксиду водяною парою здійснюється в реакторі 1-го ступеня за $T = 750 \text{ K}$ і $P = 2 \text{ МПа}$ за реакцією:
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Температурна залежність константи рівноваги реакції конверсії карбон(II) оксиду описується рівнянням:

$$\lg K_p^0 = \frac{2059}{T} - 1,590 \lg T + 1,82 \cdot 10^{-3} T - 5,65 \cdot 10^{-7} T^2 + 1,5313. \quad (1.20)$$

Склад газу, того що подається на 1-й ступінь конверсії, в об'ємних частках %: 55,0 – H_2O ; 3,6 – CO_2 ; 5,4 – CO ; 25,6 – H_2 ; 10,4 ($\text{N}_2 + \text{Ar}$). Визначити склад рівноважної суміші після конвертора 1-го ступеня.

Розв'язок. Обчислимо значення константи рівноваги при заданій температурі 750 К. Аналіз наведених температур і тисків газів – учасників реакції показує, що при заданих температурі і тиску всі вони близькі до ідеального стану, а отже, константа рівноваги не залежить від тиску і може бути розрахована за формулою (1.20). Значення $K_p^0 = 6,13$.

Для розрахунку складу рівноважної суміші використовуємо поняття ступеня перетворення див. рівняння (1.15).

Оскільки гази в заданих умовах близькі до ідеального стану, то з використанням закону Менделєєва–Клапейрона можна показати, що об'ємна частка кожного компонента, виражена в часткових одиницях, дорівнює молярній частці цього ж компоненту. Склад газу, що надходить на конверсію, виражений в молярних частках: 0,55 – H_2O ; 0,036 – CO_2 ; 0,054 – CO ; 0,256 – H_2 ; $\text{N}_2 + \text{Ar} = 0,104$. Визначимо $\Delta v = r + s - a - b = 0$.

Позначимо компоненти $\text{CO} - A$; $\text{H}_2\text{O} - B$; $\text{CO}_2 - R$; $\text{H}_2 - S$ і підставимо значення їх молярних часток і значення K_p^0 в рівняння (1.15):

$$6,13 = \frac{(0,036 + 0,054 X_A) \cdot (0,256 + 0,054 X_A)}{(0,054 - 0,054 X_A) \cdot (0,55 - 0,054 X_A)}.$$

Вирішуючи рівняння, наприклад, методом послідовних наближень, отримаємо $X_A = 0,8516$. Визначимо рівноважні концентрації компонентів в

молярних частках: $N_{CO_2} = 0,036 + 0,054 \cdot 0,8516 = 0,082$; $N_{H_2} = 0,302$;
 $N_{CO} = 0,008$; $N_{H_2O} = 0,504$; $N_{(N_2 + Ar)} = 0,104$.

Використовуючи поняття міри реакції для складання розрахункового рівняння за (2.16), отримаємо:

$$6,13 = \frac{(3,6 + \Delta\xi) \cdot (25,6 + \Delta\xi)}{(5,4 + \Delta\xi) \cdot (55,0 + \Delta\xi)}$$

Звідки $\Delta\xi = 4,598$, а отже, $n_{CO} = 0,802$; $n_{H_2O} = 50,40$; $n_{CO_2} = 8,20$;
 $n_{H_2} = 30,20$; $n_{(N_2 + Ar)} = 10,4$.

Метод розрахунку рівноважної суміші, заснований на законі збереження кількості атомів елементів, використовується наступним чином.

Складемо систему рівнянь, що включає в себе балансові рівняння по кожному з елементів системи і рівняння ЗДМ.

Згідно (1.18) балансним рівнянням елементів системи можна надати наступний вид:

$$\text{за вуглецем: } 1(3,6 - n_{CO_2}) + 1(5,4 - n_{CO}) = 0;$$

$$\text{за киснем: } 1(5,4 - n_{CO}) + 1(55,0 - n_{H_2O}) + 2(3,6 - n_{CO_2}) = 0;$$

$$\text{за воднем: } 2(55,0 - n_{H_2O}) + 2(25,6 - n_{H_2}) = 0.$$

Рівняння ЗДМ для реакції конверсії оксиду карбону (II):

$$6,13 = \frac{n_{CO_2} \cdot n_{H_2}}{n_{CO} \cdot n_{H_2O}}$$

Спростимо балансові рівняння і представимо кількість моль компонентів системи через кількість моль будь-якого компонента, наприклад через кількість моль карбон(IV)оксиду. З балансового рівняння за вуглецем:

$$n_{CO} = 9,0 - n_{CO_2}$$

З балансового рівняння за киснем з урахуванням виразу для n_{CO} :

$$n_{H_2O} = 67,6 - 9,0 + n_{CO_2} = 58,6 - n_{CO_2}$$

Згідно з балансним рівнянням за воднем з урахуванням виразу для n_{H_2O} :

$$n_{H_2} = 0,5/161,2 - 2(58,6 - n_{CO_2})/ = 22,0 + n_{CO_2}$$

Підставимо кількість моль компонентів в стані рівноваги в рівняння ЗДМ:

$$6,13 = \frac{n_{CO_2} (22 + n_{CO_2})}{(9,0 - n_{CO_2}) \cdot (58,6 - n_{CO_2})},$$

вирішивши яке, отримаємо $n_{CO_2} = 8,20$. Використовуючи вираз для n_{CO} , n_{H_2O} і n_{H_2} , визначаємо кількість моль компонентів у рівноважній суміші: $n_{CO} = 0,8$; $n_{H_2O} = 50,4$; $n_{H_2} = 30,2$; $n_{(N_2 + Ar)} = 10,4$.

Склавши матеріальний баланс кількості моль вихідних речовин, і продуктів реакції в рівноважній суміші з використанням стехіометричного рівняння, отримаємо вихідні дані для рівняння ІХР. Згідно зі стехіометричним рівнянням конверсії карбон(II)оксиду з водяною парою $\Delta v = 0$.

Сума моль речовин в стані рівноваги $\Sigma n_i = \Sigma n_{i_0} = 100$.

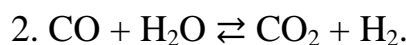
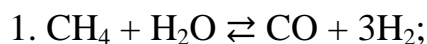
Використовуючи вираз ЗДМ (1.17), отримуємо розрахункове рівняння складу рівноважної суміші процесу конверсії карбон(II)оксиду за методом балансу кількості моль:

$$6,13 = \frac{(3,6 + n_{H_2}) \cdot (25,6 + n_{H_2})}{(5,4 - n_{H_2}) \cdot (55,0 - n_{H_2})}.$$

Вирішивши отримане рівняння відносно n_{H_2} , визначимо кількість моль водню, що утворилися при досягненні стану рівноваги: $n_{H_2} = 4,6$. Згідно зі співвідношенням $n_i = n_{i_0} + \nu_i/\nu_{H_2}$ кількість моль кожного з компонентів в рівноважній суміші $n_{CO} = 5,4 - 4,6 = 0,8$; $n_{H_2O} = 55,0 - 4,6 = 50,4$; $n_{CO_2} = 3,6 + 4,6 = 8,2$; $n_{H_2} = 25,6 + 4,6 = 30,2$; $n_{(N_2 + Ar)} = 10,4$.

Таким чином, розрахунок складу рівноважної суміші з використанням в розрахунках понять ступеня перетворення, міри повноти реакції, балансу кількості атомів елементів та балансу кількості молей вихідних речовин та продуктів реакції дає ідентичні результати.

Приклад 1.2. При конверсії метану в трубчатій печі (1-й ступінь конверсії) протікають такі реакції:



Температура процесу конверсії 1100 К, тиск 3,0 МПа. Склад вихідної суміші, що подається на конверсію, в об'ємних частках, %: 19 CH_4 ; 78 H_2O ; 2 H_2 ; 1 N_2 ; температурна залежність констант рівноваги описується рівняннями:

$$\lg K^0 p_1 = -\frac{9840}{T} + 8,343 \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} - 2,059 \cdot 10^{-3} T + 0,178 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,96;$$

$$\lg K^0 p_2 = \frac{2059}{T} - 1,5904 \lg T + 1,817 \cdot 10^{-3} - 5,65 \cdot 10^{-3} T + 0,178 \cdot 10^{-7} T^2 + 8,24 \cdot 10^{-11} T^3 + 1,5313.$$

Визначити рівноважний склад газу парової конверсії метану після трубчатої печі.

Розв'язок. Визначимо числове значення констант рівноваги реакції за температури 1100 К: $K_{p1} = 262$; $K_{p2} = 0,979$. Для розрахунків скористаємось методом, який заснований на понятті ступеня перетворення для реакцій, які протікають послідовно. Складемо розрахункові рівняння на основі (1.15). Позначимо $R - \text{CO}$, $S - \text{H}_2$, $B - \text{CH}_4$, $A - \text{H}_2\text{O}$, $M - \text{CO}_2$. Використовуючи ступінь перетворення $X_A = X_{\text{H}_2\text{O}}$ складемо розрахункову систему рівнянь:

$$262 = \frac{(0,0 + 0,078X_{A1} - 0,78X_{A2})(0,02 + 3 \cdot 0,78X_{A1} + 0,78X_{A2})^3}{(0,78 - 0,78X_{A1} - 0,78X_{A2})(0,19 - 0,78X_{A1})} \cdot \left(\frac{3 \cdot 10}{1 + 2 \cdot 0,78X_{A1}} \right)^2$$

$$0,979 = \frac{(0,02 + 3 \cdot 0,78X_{A1} + 0,78X_{A2})(0,0 + 0,78X_{A2})}{(0,78 - 0,78X_{A1} - 0,78X_{A2})(0,0 + 0,78X_{A1} - 0,78X_{A2})}.$$

Розв'язком системи рівнянь буде $X_{A1} = 0,189$; $X_{A2} = 0,095$. Визначимо рівноважні концентрації компонентів в молярних частках, що еквівалентно для ідеального газу об'ємним часткам:

$$[\text{CO}] = 0,78 \cdot 0,189 - 0,78 \cdot 0,095 = 0,073;$$

$$[\text{H}_2] = 0,02 + 3 \cdot 0,78 \cdot 0,189 + 0,78 \cdot 0,095 = 0,536;$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,78 - 0,78 \cdot 0,189 - 0,78 \cdot 0,095 = 0,570;$$

$$[\text{CH}_4] = 0,19 - 0,78 \cdot 0,189 = 0,0426;$$

$$[\text{CO}_2] = 0,78 \cdot 0,095 = 0,074;$$

$$[\text{N}_2] = 0,01/(1 + 2/1 \cdot 0,78 \cdot 0,189) = 0,0077.$$

На прикладі $[\text{N}_2]$ показана суть використання коефіцієнту зміни кількості моль представленою в першому рівнянні системи.

Для розрахунку складу рівноважної суміші конверсії метану з використанням методу балансу кількості атомів елементів систему рівнянь можна представити таким чином. Складемо балансові рівняння за кожним з елементів:

$$\text{за вуглецем: } 1(19 - n_{\text{CH}_4}) + 1(0 - n_{\text{CO}}) + 1(0 - n_{\text{CO}_2}) = 0;$$

$$\text{за киснем: } 1(78 - n_{\text{H}_2\text{O}}) + 1(0 - n_{\text{CO}}) + 2(0 - n_{\text{CO}_2}) = 0;$$

$$\text{за воднем: } 4(19 - n_{\text{CH}_4}) + 2(78 - n_{\text{H}_2\text{O}}) + 2(2 - n_{\text{H}_2}) = 0.$$

В балансові рівняння входять п'ять змінних: n_{CH_4} , n_{CO} , n_{CO_2} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{H_2} . Оскільки балансових рівнянь тільки три, то число змінних необхідно також зменшити до трьох. Отже, кількість моль компонентів рівноважної суміші необхідно виразити через будь-які два компоненти. Виберемо, наприклад, компоненти CO і CO_2 та виразимо за допомогою балансових рівнянь кількість моль в стані рівноваги інших компонентів через n_{CO} і n_{CO_2} :

$$n_{\text{CH}_4} = 19 - n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}_2};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 78 - n_{\text{CO}} - 2n_{\text{CO}_2};$$

$$n_{\text{H}_2} = 2 + 3n_{\text{CO}} + 4n_{\text{CO}_2}.$$

Сума моль у рівноважній суміші:

$$\Sigma n_i = 1 + 19 - n_{\text{CO}} - n_{\text{CO}_2} + 78 - n_{\text{CO}} - 2n_{\text{CO}_2} + 2 + 3n_{\text{CO}} + 4n_{\text{CO}_2} = 100 + 2n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2}.$$

Складемо розрахункові рівняння ізотерм реакцій в стані рівноваги для конверсії метану, використовуючи загальну залежність рівноважної кількості моль за методом балансу атомів елементів (1.18).

$$262 = \frac{n_{CO}(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})^3}{(19 - n_{CO} - n_{CO_2})(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})} \cdot \left(\frac{3 \cdot 10}{100 + 2n_{CO} + 2n_{CO_2}} \right)^2;$$

$$0,979 = \frac{n_{CO_2}(2 + 3n_{CO} + 4n_{CO_2})}{n_{CO}(78 - n_{CO} - 2n_{CO_2})}.$$

Розв'язком системи рівнянь буде $n_{CO} = 7,3$; $n_{CO_2} = 7,4$. Рівноважна кількість моль інших компонентів в рівноважній суміші можна визначити, використовуючи зв'язуючі рівняння:

$$n_{CH_4} = 19 - 7,3 - 7,4 = 4,3;$$

$$n_{H_2O} = 78 - 7,3 - 2 \cdot 7,4 = 55,9;$$

$$n_{H_2} = 2 + 3 \cdot 7,3 + 4 \cdot 7,4 = 53,5;$$

$$n_{N_2} = 1.$$

Аналогічні результати отримуємо, використовуючи також метод міри реакції та балансу кількості моль до і після реакції.

1.2.2 Завдання для розрахунку рівноважного складу

Обчислити склад рівноважної реакційної суміші для газофазного процесу $aA + bB + \dots + I \Leftrightarrow rR + sS + \dots + I$ з використанням: значення константи рівноваги, обчисленого про заданій температурі; складу вихідної реакційної суміші; заданого тиску.

Вихідні дані для розрахунків поваріантно наведено в табл. 1.2.

При проведенні обчислень використати метод вказаний у графі 3.

Таблиця 1.2 - Вихідні дані для розрахунку рівноважного складу

Варіант	Стехіометричне рівняння реакції	Метод розрахунку	р, МПа	Т, К	Склад вихідної суміші, % об.				
					A	B	R	S	Інерти
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$X_A, \Delta\xi$	0,1	845	6,0	12,7	0	-	81,3
2	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$\Delta\xi, X_A$	2,8	700	8,0	9,8	0	-	82,2
3	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	0,1	785	1,7	7,6	5,3	-	25,4
4	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	$\sum n_i, X_A$	2,8	680	0,8	4,5	6,4	-	88,3
5	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$X_A, \Delta\xi$	30	780	21,0	63,0	4,0	-	12,0
6	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$\Delta\xi, X_A$	100	780	21,0	63,0	4,0	-	12,0
7	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	50	750	20,6	61,9	3,5	-	14,0
8	$0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	$\sum n_i, X_A$	32	780	21,5	64,5	3,0	-	11,0
9	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$X_A, \Delta\xi$	3,0	710	5,2	59,5	3,5	24,1	8,7
10	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta\xi, X_A$	3,0	525	2,0	50,0	8,0	29,5	10,5
11	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	2,7	480	3,5	52,0	7,6	29,3	10,2
12	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\sum n_i, X_A$	3,2	650	5,0	59,5	3,7	24,1	8,7
13	$2\text{C}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$X_A, \Delta\xi$	0,1	1500	-	21,0	0	-	79,0
14	$2\text{C}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$\Delta\xi, X_A$	0,1	1300	-	95,0	0	0	5,0
15	$2\text{C}_{(г)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$\sum n_i, X_A$	0,1	1500	-	21,0	0	0	79,0
16	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$X_A, \Delta\xi$	0,1	2500	79,0	21,0	0	-	0
17	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\Delta\xi, X_A$	0,1	2300	79,0	21,0	0	-	0
18	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	0,1	2700	79,0	21,0	0	-	0
19	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$X_A, \Delta\xi$	3,2	1100	20	77	0	2	1
20	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta\xi, X_A$	3,2	1280	4,23	46,0	3,4	26,35 D=4,04	15,98
21	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	3,2	1110	20	77	0	2	1
22	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\sum n_i, X_A$	3,2	1270	4,23	46,0	3,4	26,35 D=4,04	15,98
23	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$X_A, \Delta\xi$	0,73	590	9,7	6,2	0	-	84,1
24	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$\Delta\xi, X_A$	0,35	450	9,2	7,1	0	-	83,7
25	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	$\sum n_i, X_A$	0,7	550	9,9	5,7	0	-	84,4
26	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$X_A, \Delta\xi$	32	620	13,4	70,4	0,7	-	15,5
27	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta\xi, X_A$	10	510	11,6	78,5	0,5	-	9,4
28	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	$\sum \varepsilon_i n_i, X_A$	8	530	10,9	70,9	0,6	-	17,6
29*	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	$X_A, \Delta\xi$	0,1	820	-	28,0	-	4,0	68,0
30	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$\Delta\xi, X_A$	0,1	350	20,0	-	0	-	80,0

* Визначити вихід FeO на 1000 м³ CO.

1.3 Реальні газові системи в ХТНР та їх термодинаміка

1.3.1 Теоретичні відомості

В умовах високих тисків, особливо за температур, що відрізняються не більше ніж у 2-2,5 рази від критичної, сили міжмолекулярної взаємодії в газах істотно змінюють значення величин конфігураційних (залежних від сил міжмолекулярної взаємодії) властивостей: ентальпії, внутрішньої енергії, ентропії, теплоємності, молярного об'єму, густини, в'язкості, теплопровідності, констант рівноваги тощо. Ці зміни необхідно враховувати в технологічних розрахунках процесів охолодження газів при дроселюванні їх або ізоентропійному розширенні, а також для складання теплового та матеріального балансу процесів або їх стадій, які здійснюються під тиском.

Вплив тиску на конфігураційні властивості кількісно описується диференціальними рівняннями, що включають в себе частинні похідні параметрів стану (тиску, температури, молярного об'єму) і теплоємності. Далі наведені диференціальні рівняння, які визначають залежність термодинамічних властивостей газів від тиску:

ентальпії:

$$dH = C_p^0 dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp; \quad (1.21)$$

ентропії:

$$dS = \frac{C_p^0}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp; \quad (1.22)$$

внутрішньої енергії:

$$dU = (C_p^0 - R) dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp; \quad (1.23)$$

теплоємності:

$$C_p = (C_p^0)_T - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp; \quad (1.24)$$

C_p і C_v реальних газів:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^0; \quad (1.25)$$

коефіцієнт Джоуля – Томпсона (диференціальний дросельний коефіцієнт):

$$\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]; \quad (1.26)$$

диференціальний коефіцієнт ізоентропійного розширення:

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.27)$$

В рівняннях (1.21)-(1.27) позначені величини: V – молярний об’єм газу за відомих значень p і T , м³/кмоль; C_p^0 – теплоємність ідеального газу; зазвичай наводиться в довідниковій літературі у вигляді емпіричних рівнянь $C_p^0 = a + bT + cT^2 + \dots$, кДж/(кмоль·К); C_p – теплоємність реального газу за відомих заданих значень P і T , обчислюється з рівняння (1.4), кДж/(кмоль·К); R – універсальна газова стала, $R = 8314$ Па·м³/(кмоль·К) або 8314 Дж/(кмоль·К).

Для обчислення значення величин інтегруванням рівнянь (1.21)-(1.27) використовується рівняння стану реального газу, за допомогою якого обчислюють значення частинних похідних, що входять у підінтегральний вираз. Найбільш простим рівнянням стану реального газу є рівняння з коефіцієнтом стисливості:

$$pV = nZRT, \quad (1.28)$$

де Z – коефіцієнт стисливості, який характеризує відхилення значення молярного об’єму реального газу від ідеального за однакових значень P і T , безрозмірний.

Коефіцієнт стисливості за відомих значень P і T визначають з використанням методу відповідних станів через обчислення значення приведених температури і тиску:

$$\tau = T/T_e ; \quad \pi = P/P_e . \quad (1.29)$$

Приклад 1.3. Обчислити кількість теплоти, необхідне для нагрівання 1 моль карбону(IV) оксиду, що надходить у колону синтезу карбаміду за тиску 20 МПа і температури (308-406) К.

Рішення: Для розрахунку використовуємо поняття про фізичну теплоту речовин. Для цього обчислимо фізичну теплоту за температури 308 К і тиску 20 МПа і також за 406 К та 20 МПа. Різниця між цими значеннями буде дорівнювати кількості теплоти, використаної для підігріву речовини. Розрахунок будемо вести за рівнянням для визначення ентальпії в незалежних змінних T і P , тому що умови у прикладі задана з використанням цих параметрів:

$$H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p \rightarrow 0}^p [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dP \quad (1.30)$$

Задамо межі інтегрування. Оскільки фізична теплота приймається рівною нулю при 273 К та 0,1 МПа, то нижніми межами, інтегрування будуть ці значення параметрів. За верхню межу інтегрування за тиском приймемо 20 МПа (тиск, при якому ведеться процес). Верхніми межами інтегрування за температурою приймаються значення температур, в межах яких необхідно нагріти оксид вуглецю (IV), тобто 308 К і 406 К.

Визначимо коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності $C_p = a + bT + c / T^2$; кДж / кмоль для карбону(IV)оксиду. Для цього спочатку розглянемо, в якому фазовому стані він знаходиться. Критичні параметри CO_2 ; $T_k = 304,2$ К, $P_k = 7,29$ МПа. При заданих в умові завдання параметрах CO_2 буде в газоподібному стані, враховуючи, що вихідна температура вище критичної; при 273 К та 0,1 МПа - у газоподібному стані, тому що тиск нижче критичного; при 273 К та 20 МПа - у рідкому стані. Щоб при обчисленні фізичної теплоти в розрахунку ентальпії уникнути фазовий перехід, інтегрування спочатку будемо

вести за температурою при постійному тиску 0,1 МПа, а потім - за тиском при температурі вище критичної. Коефіцієнти емпіричного рівняння теплоємності для газоподібного карбону(IV)оксиду: $a = 44,1$; $b = 9,04 \cdot 10^{-3}$; $c' = -8,53 \cdot 10^5$.

Згідно рівняння (1.10) фізична теплота CO_2 складається з складових H_T (за рахунок зміни температури) і H_p (за рахунок відхилення від ідеального стану при 20 МПа):

$$H_{\Phi} = H_T + H_p. \quad (1.31)$$

Визначимо складові:

першу:

$$H = \int_{273}^{308} (a + bT + \frac{c'}{T^2}) dT = 44.1 \times (308 - 273) + \frac{9.04}{2} \times 10^{-3} \times (308^2 - 273^2) + \frac{-8.53}{1} \times 10^5 \times (\frac{1}{308} - \frac{1}{273}) = 1280.3 \text{ кДж / кмоль}$$

другу (числовим або графічним інтегруванням виразу при постійній температурі $T_2=308$ К):

$$H = \int_0^{20} [V - T_2 (\frac{\partial V}{\partial T})_p] dP.$$

Щоб визначити частинну похідну і об'єм, виберемо рівняння стану реального газу, виражене через коефіцієнт стисливості $pV=ZRT$, значення коефіцієнта стисливості для заданих тисків і температур визначимо, використовуючи метод відповідних станів. Замінімо частинну похідну на відношення кінцевих різниць $(\partial V/\partial T)_p \approx (\Delta V/\Delta T)_p$, Розіб'ємо інтервал інтегрування, наприклад, на вісім підінтервалів: (4, 6, 8, 9, 10, 12, 16, 20) МПа, обчислимо підінтегральний вираз для кожного підінтервала. Підінтервал $P = 4$ МПа, $T_2 = 308$ К.

Визначимо наведені параметри карбону оксиду в заданих умовах:

$$\Pi_1 = \frac{P_1}{P_k} = \frac{4.0}{7.29} = 0.55;$$

$$\tau_1 = \frac{T}{T_k} = \frac{308}{304.2} = 1.01.$$

Коефіцієнт стисливості при обчислених π_1 і τ_1 має значення $Z_1 = 0,79$.

Молярний об'єм карбону(IV)оксиду:

$$V_1 = \frac{Z_1 RT}{P_1} = \frac{0,79 \cdot 8314 \cdot 308}{4,0 \cdot 10^6} = 0,506 \text{ м}^3 / \text{кмоль}.$$

Для розрахунку частинної похідної задамо $\Delta T = 11,4$ К. Таке значення ΔT в цьому окремому випадку необхідно, щоб уникнути інтерполювання при графічному визначенні коефіцієнта стисливості:

$$\tau_1' = \frac{T_1'}{T_k} = \frac{T_1 + \Delta T}{T_k} = \frac{308 + 11,4}{304,2} = 1,05.$$

При $\pi_1' = \pi_1 = 0,55$ і $\tau_1' = 1,05$ значення $Z_1' = 0,825$.

$$\text{Тоді } V_1' = \frac{Z_1' RT_1'}{P_1} = \frac{0,825 \cdot 8314 \cdot 319,4}{4,0 \cdot 10^6} = 0,548 \text{ м}^3 / \text{кмоль};$$

$$\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_1} = \frac{V_1' - V_1}{\Delta T} = \frac{0,548 - 0,506}{11,4} = 3,678 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{К});$$

$$V_1 - T_1 \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_{P_1} = 0,506 - 308 \cdot 3,678 \cdot 10^{-3} = -0,678 \text{ м}^3 / \text{кмоль}.$$

Аналогічно обчислимо підінтегральний вираз для кожного із зазначених підінтервалів. Результати розрахунків наведені у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 - Результати обчислення підінтегральної функції при $T = 308$ К і $P = 20$ МПа

№ П/П	P_1 Мпа	T_2 К	π	τ	Z	V м ³ /кмоль	T_2' К	τ_2'	Z'	V' м ³ /кмоль	$V - T_2 \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
1	4,0	308	0,55	1,01	0,79	0,506	319,4	1,05	0,825	0,548	-0,627
2	6,0	308	0,82	1,01	0,61	0,260	319,4	1,05	0,71	0,314	-1,196
3	8,0	308	1,10	1,01	0,29	0,0928	319,4	1,05	0,52	0,173	-2,061
4	9,0	308	1,23	1,01	0,22	0,0626	319,4	1,05	0,43	0,127	-1,661
5	10,0	308	1,37	1,01	0,24	0,0615	319,4	1,05	0,38	0,1009	-1,003
6	12,0	308	1,65	1,01	0,28	0,0597	319,4	1,05	0,32	0,0708	-0,239
7	16,0	308	2,20	1,01	0,32	0,0512	319,4	1,05	0,33	0,0548	-0,0448
8	20,0	308	2,74	1,01	0,42	0,0538	319,4	1,05	0,425	0,0564	-0,0179

Проведемо числове або графічне інтегрування. Площа під кривою у вибраному масштабі величин чисельно дорівнює 11712 кДж/кмоль. Її можна

також вимірювати в $\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{кмоль}$ або в $\text{Н} \cdot \text{м} / \text{кмоль}$.

Визначимо:

фізичну теплоту CO_2 при $T = 308 \text{ К}$ і $P = 20 \text{ МПа}$;

$$H_1 = H_{T1} - H_{P1} = 1280 - 11712 = 10432 \text{ кДж/кмоль.}$$

Результати розрахунків підінтегрального виразу для $T=406 \text{ К}$ і $P=20 \text{ МПа}$ наведені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 - Результати обчислення підінтегральної функції при $T = 406 \text{ К}$ і $P = 20 \text{ МПа}$

№ П/П	P_1 МПа	T_2 К	π	τ	Z	V $\text{м}^3/\text{кмоль}$	T_2' К	τ_2'	Z'	V' $\text{м}^3/\text{кмоль}$	$V - T_2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$
1	4.0	406	0.55	1.33	0.925	0.781	425.9	1.4	0.935	0.828	-0.181
2	8.0	406	1.10	1.33	0.84	0.354	425.9	1.4	0.88	0.389	-0.361
3	12.0	406	1.65	1.33	0.76	0.214	425.9	1.4	0.83	0.245	-0.421
4	16.0	406	2.20	1.33	0.68	0.143	425.9	1.4	0.77	0.170	-0.406
5	20.0	406	2.74	1.33	0.66	0.111	425.9	1.4	0.74	0.131	-0.289

Проведемо числове або графічне інтегрування. Складова фізичної теплоти при температурі $T = 406 \text{ К}$ і тиску $P = 20 \text{ МПа}$ дорівнює 6075 кДж/кмоль внаслідок відхилення властивостей CO_2 від ідеальності;

2) Обчислимо складову фізичної теплоти CO_2 внаслідок зміни температури від 273 К до 406 К :

$$H_{T_2} = \int_{273}^{406} C_p dT = 44,1 \cdot (406 - 273) + \frac{9,04}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (406^2 - 273^2) + \frac{-8,53 \cdot 10^5}{-1} \cdot \left(\frac{1}{406} - \frac{1}{273} \right) = 5250 \text{ кДж/кмоль}$$

3) у результаті фізична теплота CO_2 при $T = 406 \text{ К}$ і $P = 20 \text{ МПа}$:

$$H_2 = H_{T2} - H_{P2} = 5250 - 6075 = -825 \text{ кДж/кмоль.}$$

Кількість теплоти, необхідної для підігріву 1 кмоль CO_2 від 308 до $406 \text{ }^\circ\text{C}$ при 20 МПа :

$$H_\phi = H_2 - H_1 = -825 - (-10432) = 9607 \text{ кДж/кмоль.}$$

Якщо кількість теплоти, необхідне для нагрівання CO_2 в заданих умовах, розраховувати тільки з використанням температурної складової, то воно буде занижено в $2,4$ рази, що неприпустимо:

$$H_\phi = H_{T2} - H_{T1} = 5250 - 1280 = 3970 \text{ кДж/кмоль.}$$

1.3.2 Завдання для практичних занять

1. Визначити молярну теплоємність реальних газів за заданих значень P і T , наведених в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	P , МПа	T , К	T_k , К	P_k , МПа
1	2	3	4	5	6
1	NH ₃	20,0	445	405,6	11,15
2	SO ₃	4,0	540	491,4	8,38
3	H ₂ O	40,0	710	647,4	21,83
4	SO ₂	16,0	475	430,7	77,8
5	SiF ₄	7,3	298	259,1	3,67
6	CO ₂	22,0	365	304,2	7,29
7	Повітря	10,0	158	(N ₂) 126,2	3,35
				(O ₂) 154,8	5,01
8	CH ₃ OH	23,0	615	513,2	7,85

2. Визначити кількість теплоти, яку необхідно підвести для нагрівання 1000 кг реального газу, що знаходиться під тиском від температури T_1 до T_2 (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	P , МПа	T_1 , К	T_2 , К
1	2	3	4	5
9	NH ₃	33,4	446	487
10	SO ₃	21,0	565	639
11	H ₂ O	40,0	712	842
12	SO ₂	15,5	474	603
13	SiF ₄	7,34	311	337
14	CO ₂	20,0	335	396
15	Повітря	6,0	145	185
16	CH ₃ OH	16,0	564	718

3. Обчислити зниження температури реального газу при його дроселюванні від тиску P_2 до P_1 , якщо початкова температура газу рівна T (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	P_2 , МПа	P_1 , МПа	T, К
17	NH ₃	28,0	17,0	527
18	SO ₃	10,0	0,1	495
19	H ₂ O	54,6	40,0	777
20	CO ₂	14,6	11,5	426
21	Повітря	7,5	6,0	238
22	N ₂	10,0	5,0	200
23	O ₂	10,0	6,0	248

4. Обчислити зниження температури реального газу при його ізоентропійному розширенні в розширювальній машині (детандері) від тиску P_2 до P_1 , якщо початкова температура газу рівна T. Вихідні дані для розрахунку наведені в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	P_2 , МПа	P_1 , МПа	T, К
24	Повітря	7,4	5,0	264
25	N ₂	10,0	8,0	315,5
26	O ₂	10,0	8,0	310

5. Визначити тепловий ефект реакції, що протікає за температури T і тиску P з урахуванням відхилення газів від ідеального стану (табл. 1.9).

Таблиця 1.9 – Варіанти завдань

Варіант	Реакція	P, МПа	T, К
27	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	30,0	730
28	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	20,0	540

6. Визначити константу рівноваги реакції, що протікає за температури T і тиску P з урахуванням відхилення газів від ідеального стану (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Варіанти завдань

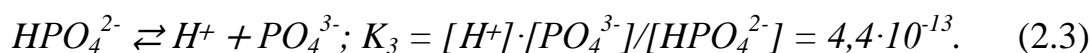
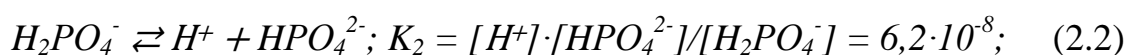
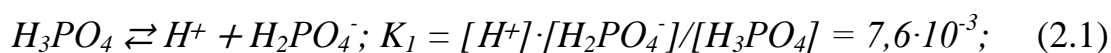
Варіант	Реакція	P, МПа	T, К
29	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	30,0	730
30	$2\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	20,0	540

2 РОЗРАХУНКОВА РОБОТА

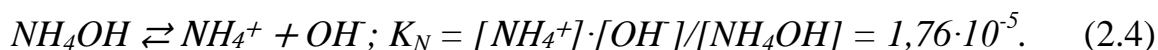
2.1 Теоретичні відомості

Для моделювання і кількісного описування процесів, що ґрунтуються на здійсненні іонно-молекулярних рівноваг, необхідно скласти систему, в якій кількість рівнянь повинна бути не меншою, ніж число частинок, що беруть участь у процесі. При цьому припускають, що відомі природа частинок і числові значення констант рівноваги, що відповідають рівноважним реакціям взаємодії цих частинок.

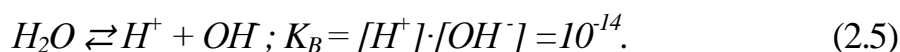
Вирази, що пов'язують величину констант рівноваги з рівноважною концентрацією частинок, використовуються у вигляді рівнянь системи, причому мають бути використані вирази констант усіх можливих у даній системі рівноважних реакцій. Ця вимога відома в технічній літературі як *умова рівноваги в розчині*, або *умова закону діючих мас*. Наприклад, якщо в розчин ввести ортофосфатну кислоту H_3PO_4 ($C_k = 0,1$ моль/дм³) і гідрофосфат амонію $(NH_4)_2HPO_4$ ($C_a = 0,12$ моль/ дм³), то відповідно до величин константи іонізації ортофосфатної кислоти в розчині встановляться такі рівноваги:



Відповідно до константи іонізації гідроксиду амонію в розчині встановиться рівновага:



Крім того, у воді встановиться рівновага іонізації води:



Усі вирази констант іонізації є складовими системи рівнянь для кількісного розрахунку іонного складу розчину. Наведені рівняння констант іонізації враховують тільки співвідношення частинок у розчині і не враховують їх концентрацію, через те що ці величини не входять у вираз констант іонізації.

Для врахування концентраційного фактора (тобто кількості речовини в одиниці об'єму розчину) застосовують закон збереження кількості речовини (умова матеріального балансу). Суть закону збереження кількості речовини стосовно розчинів електролітів полягає в тому, що під час взаємодії речовин, що перейшли в розчин, між собою і (або) з розчинником, кількість атомів кожної речовини залишається незмінною; відбувається тільки перерозподіл їх між реагентами і продуктами реакції. Наприклад, із розглянутого раніше прикладу бачимо, що згідно з рівноважними реакціями (2.1)-(2.3), атоми фосфору, внесені в розчин у кількості $C_{\text{ф}} = C_{\text{к}} + C_{\text{а}} = 0,22$ моль/дм³, розподіляються між такими продуктами іонізації фосфорної кислоти: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . При цьому сумарна кількість їх залишається незмінною: 0,22 моль/ дм³. Отже, матеріальний баланс за атомами фосфору можна подати рівнянням:

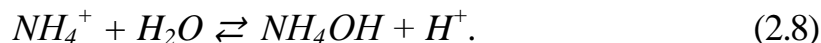
$$C_{\text{ф}} = C_{\text{к}} + C_{\text{а}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,22 \text{ моль/дм}^3. \quad (2.6)$$

Амонійний азот, введений у цей самий розчин у кількості $C_{\text{N}} = 2C_{\text{а}} = 0,24$ моль/дм³, розподіляється відповідно до величини константи іонізації гідроксиду амонію між частинками NH_4^+ і NH_4OH . Матеріальний баланс за атомами азоту можна подати рівнянням:

$$C_{\text{N}} = 2C_{\text{а}} = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}] = 0,24 \text{ моль/дм}^3. \quad (2.7)$$

При складанні рівняння матеріального балансу за атомами водню молекулярна вода не враховується. Проте необхідно передбачити можливість вивільнення з молекул води H^+ або OH^- іонів внаслідок взаємодії з ними

введених у розчин речовин. Під час розчинення солей таке вивільнення іонів відбувається за рахунок гідролізу катіонів слабких основ. У наведеному прикладі це гідроліз катіона NH_4^+ за реакцією:



Враховується також надходження іонів H^+ внаслідок реакції іонізації води за рівнянням (2.5). Згідно з коефіцієнтами стехіометричних рівнянь, кількість іонів H^+ , що виділилися, еквівалентна кількості (концентрації) NH_4OH за реакцією гідролізу (2.8) і кількості гідроксид-іонів за реакцією іонізації води (2.5). В результаті цього рівняння матеріального балансу за воднем складається так:

$$C_H = [H^+] + 3[H_3PO_4] + 2[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] - [NH_4OH] - [OH^-]. \quad (2.9)$$

Кількість іонів H^+ , що надійшли за рахунок реакцій, треба відняти, через те що вони з'явилися у розчині понад $0,42$ моль/дм³, введених разом з ортофосфатною кислотою і гідрофосфатом амонію. Оскільки врахування всіх взаємодій розчинника з розчиненою речовиною викликає певні утруднення, правильність складання рівняння матеріального балансу за іонами водню перевіряють, використовуючи закон електронейтральності розчину. Згідно з цим законом, кількості позитивних та негативних зарядів частинок розчину повинні дорівнювати один одному. Для цього прикладу умову електронейтральності розчину можна записати у вигляді рівняння:

$$[H^+] + [NH_4^+] = [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}] + [OH^-]. \quad (2.10)$$

Найдоцільніше обчислення почати з визначення рівноважної концентрації іонів гідрогену в розчині, оскільки ця величина при кислотно-основній взаємодії зумовлює (за відомих C_k і C_a) концентрацію усіх інших частинок, тому що $[H^+]$ входить або може входити в усі рівняння системи.

2.2 Завдання для виконання розрахункової роботи

Розрахункова робота повинна містити титульний аркуш, зміст, завдання, вступ, короткі теоретичні відомості, розрахунок та висновки. Виконується шрифтом Times New Roman, розмір 14, інтервал 1,5, абзацний відступ 1,25 см. Допустимим є рукописне виконання.

В розрахунковій роботі необхідно обчислити іонно-молекулярний склад розчину. Вихідні данні наведено в табл. 2.1

Таблиця 2.1 – Вихідні данні для розрахунку іонно-молекулярного складу розчину

№	Склад системи	C_1 моль/дм ³	C_2 моль/дм ³	C_3 моль/дм ³
1	2	3	4	5
1	$H_3PO_4 + CaHPO_4$	0,1	0,2	–
2	$H_3PO_4 + NaHSO_4 + Ca(OH)_2$	0,1	0,1	0,1
3	$H_3PO_4 + Ca(H_2PO_4)$	0,3	0,2	–
4	$H_3PO_4 + CaHPO_4$	0,1	0,1	–
5	$H_3PO_4 + NH_4H_2PO_4$	0,2	0,5	–
6	$H_3PO_4 + (NH_4)_2SO_4$	0,3	0,2	–
7	$H_3PO_4 + NH_4F + Ca(NO_3)_2$	0,1	0,2	0,1
8	$H_3PO_4 + H_2SO_4 + NH_4F$	0,2	0,2	0,3
9	$H_3PO_4 + NaF + (NH_4)_2SO_4$	0,3	0,05	0,2
10	$H_3PO_4 + HNO_3 + Ca(OH)_2$	0,25	0,1	0,4
11	$H_3PO_4 + Ca(OH)_2$	0,1	0,1	–
12	$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2$	0,1	0,2	–
13	$H_3PO_4 + NH_4NO_3 + Ca(NO_3)_2$	0,1	0,2	0,4
14	$H_3PO_4 + HF$	0,2	0,2	–
15	$H_3PO_4 + (NH_4)_2SO_4 + NH_4F$	0,2	0,2	0,1
16	$H_3PO_4 + (NH_4)_2SO_4 + NH_4F$	0,2	0,1	0,1
17	$H_3PO_4 + NaNO_3 + NH_4F$	0,1	0,2	0,1
18	$H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + NaF$	0,1	0,1	0,1
19	$H_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$	0,1	0,05	–
20	$H_2SO_4 + NH_4F$	0,1	0,2	–
21	$HNO_3 + CaHPO_4$	0,1	0,2	–
22	$H_2SO_4 + NaH_2PO_4 + HF$	0,1	0,2	0,2
23	$H_2SO_4 + NH_4NO_3$	0,2	0,2	–
24	$H_3PO_4 + H_2SO_4 + Ca(NO_3)_2$	0,3	0,1	0,05
25	$H_2SO_4 + NH_4H_2PO_4$	0,1	0,1	–

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5
26	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{NaNO}_3$	0,1	0,1	0,1
27	$\text{HNO}_3 + \text{NaF} + \text{NH}_4\text{F}$	0,05	0,05	0,1
28	$\text{HNO}_3 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaF}$	0,05	0,05	0,05
29	$\text{HF} + \text{NH}_4\text{F} + \text{NaF}$	0,1	0,1	0,05
30	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} + \text{HF}$	0,5	0,1	0,1
31	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,2	0,3	Тв. фаза
32	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	0,5	0,2 моль	–
33	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CaSO}_4$	0,4	0,2	Тв. фаза
34	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	0,7	0,7	0,1 моль
35	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,9	3,6	0,5 моль
36	$\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$	0,1	0,1	0,1
37	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} + \text{CaF}_2$	0,8	0,3	Тв. фаза
38	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$	0,7	0,1	Тв. фаза
39	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$	0,2	0,8	Тв. фаза
40	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CaSO}_4$	0,2	0,8	Тв. фаза
41	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,8	0,2	–
42	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CaF}_2$	0,7	0,7	Тв. фаза
43	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CaSO}_4$	0,1	0,9	Тв. фаза
44	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	0,5	0,2	0,2 моль
45	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F} + \text{CaF}_2$	0,6	0,4	Тв. фаза
46	$\text{HNO}_3 + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	1,0	Тв. фаза	–
47	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCl} + \text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$	1,0	0,2	Тв. фаза
48	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	2,0	0,5 моль	–
49	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	1,0	Тв. фаза	–
50	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaF}_2$	1,0	Тв. фаза	–
51	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{CaF}_2$	1,0	0,8	Тв. фаза
52	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{AlF}_3$	0,8	Тв. фаза	–
53	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	1	1,5	–
54	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1	1,5	–
55	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	4	1	–
56	$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaF}_2$	0,1	0,3	Тв. фаза

3 МОДУЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА

Метою контрольних робіт з кредитного модулю «Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин» є не тільки закріплення теоретичних знань, що набуті на лекціях та при самостійній роботі, а й їх практичне застосування при виконанні навчальних завдань, наближених до реальних фахових ситуацій.

За навчальним планом передбачено проведення однієї МКР, яку розділено на дві контрольні роботи, з огляду більш раціональної організації контролю знань.

КР №1. Стехіометричні розрахунки процесів хімічної технології неорганічних речовин (ХТНР). Обґрунтування та розрахунок термодинамічних режимів проведення процесів ХТНР за участю газової фази

КР №2. Реальні гази в процесах ХТНР. Обґрунтування і розрахунок режимів проведення процесів ХТНР в водних розчинах

Методика проведення контрольних робіт – письмова відповідь на ряд питань за темою розділу по варіантах. Методика виконання РР наведена в методичних рекомендаціях з виконання РР.

Формами контролю самостійної роботи студентів є також усне опитування на лекціях та практичних заняттях, перевірка виконання домашніх завдань.

3.1 Перелік питань для МКР

Матеріальний та теплові баланси хіміко-технологійних процесів (ХТП). Цілі їх складання. Поняття, які використовують при складанні теплового балансу. Ступінь перетворення сировинних компонентів і її розрахунок з використанням малярної або об'ємної частки в системі із і без зміни об'єму. Взаємозв'язок ступеней перетворення сировинних компонентів. Ступінь перетворення сировинних компонентів і його розрахунок з використанням поняття парціального тиску в системах із і без зміни об'єму. Ступінь

перетворення сировинних компонентів і її розрахунок з використанням молярно-об'ємної концентрації в системах із і без зміни об'єму системи. Розрахунок рівноважного виходу цільових продуктів в простій системі з використанням поняття ступеня перетворення. Розрахунок рівноважного виходу цільових продуктів в простій системі з використанням поняття міри реакції. Розрахунок рівноважного виходу цільового продукту з використанням методу балансу кількості молів в простій системі. Розрахунок рівноважного виходу цільового продукту в процесах ХТНР з використанням поняття міри реакції. Розрахунок рівноважного виходу цільових продуктів з використанням методу балансу кількості атомів елементів. Рівноважний вихід цільового продукту в процесах ХТНР з послідовно-паралельними реакціями, і його розрахунок з використанням поняття ступеня перетворення. Розрахунок рівноважного виходу цільових продуктів для ХТП з паралельними реакціями за методом балансу кількості молів. Визначення рівноважного виходу для процесів ХТНР з паралельними реакціями з використанням методу балансу кількості атомів елементів. Рівноважний вихід цільового продукту в ХТП із паралельними реакціями з використанням методу і поняття ступеня перетворення. Рівноважний вихід в процесах ХТНР з послідовно-паралельними реакціями і його розрахунок на основі поняття міра реакції. Внутрішня енергія реального газу і її використання для складання теплового балансу процесів ХТНР, що здійснюються під тиском Розрахунок ентальпії реального газу і її використання для складання теплового балансу процесу під тиском. Розрахунок теплоємності реального газу і її використання для складання теплового балансу. Розрахунок ентропії реального газу і її використання для розрахунку виходу продукту в системах ХТНР, що працюють під тиском. Дроселювання в процесах ХТНР. Розрахунок зміни температури реального газу при дроселюванні. Ізоентропійне розширення в процесах ХТНР. Розрахунок зміни температури при ізоентропійному розширенні реального газу. Коефіцієнт фігутивності реального газу і його використання для розрахунку рівноважного виходу продукту для ХТП, що здійснюється з використанням тиску. Вибір

технологічних параметрів на основі аналізу іонно-молекулярного складу розчинів (на прикладі фосфатних систем). Обґрунтування технологічних параметрів процесів ХТНР на основі розрахунку іонно-молекулярного складу розчинів в присутності твердої фази з одноіменним іоном (на прикладі фосфато-сульфатної системи). Розрахунок іонно-молекулярного складу розчину при заданих вихідних параметрах системи. Розрахунок іонно-молекулярного складу розчинів в присутності твердої фази (на прикладі фосфатних систем).

4 ВКАЗІВКИ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО ОПАНУВАННЯ КУРСУ

Лекція 1.

Основні питання: Вступ. Мета і задачі дисципліни ТОХТНР. Специфіка процесів ХТНР. Класифікація процесів ХТНР по типу реакцій. Хімічна концепція процесів ХТНР.

Література: [1,2].

Додаткові завдання: Вимоги до сучасного хіміко-технологічних систем ХТНР.

Додаткові відомості: Кредитний модуль «Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин» належить до Професійної складової дисципліни вільного вибору студентів та займає важливе місце у формуванні професійного світогляду сучасного фахівця з хімічної технології. Навчальний матеріал кредитного модуля «Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин» базується на знаннях нормативних дисциплін «Прикладна хімія», «Фізика», «Математика», «Загальна та неорганічна хімія», «Фізична хімія», а також формує базу для подальшого вивчення профілюючих дисциплін, таких як «Загальна хімічна технологія», «Процеси і апарати хімічних виробництв», «Основи проектування хімічних виробництв», «Хімічна технологія неорганічних речовин», «Сучасне обладнання технологічних процесів галузі».

Окрім вивчення фізико-хімічного обґрунтування процесів хімічної технології неорганічних речовин є нагальна потреба в ранньому ознайомленні студентів молодших курсів бакалаврату з типовими фізико-хімічними, тепловими і механічними процесами в технології неорганічних речовин. На цій стадії навчання студенти, які паралельно вивчають дисципліни «Фізична хімія» і «Процеси та апарати хімічної технології», мають можливість наочно пересвідчитися в практичному прикладанні теоретичних знань та умінь до реальних об'єктів і до вирішення ряду реальних проблем їхньої майбутньої спеціальності.

Таблиця 4.1 - Опис кредитного модулю

Рівень ВО, спеціальність, освітня програма, форма навчання	Загальні показники	Характеристика кредитного модуля
Рівень ВО <i>Перший (бакалаврський)</i>	Назва дисципліни <i>Теоретичні основи хімічної технології неорганічних речовин</i>	Лекції 36 год.
Спеціальність <i>161-хімічні технології та інженерія</i>	Цикл <i>Професійної підготовки</i>	Практичні (семінарські) 36 год.
Освітня програма <i>Хімічні технології та інженерія</i>	Статус кредитного модуля <i>Вибірковий, за вибором студентів</i>	Лабораторні роботи 0 год.
		Самостійна робота 78 год., у тому числі на виконання індивідуального завдання 10 год.
Спеціалізація <i>Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення</i>	Семестр 6	Індивідуальне завдання <i>РР</i>
Форма навчання <i>Денна</i>	Кількість кредитів (годин) <i>6 (150 годин)</i>	Вид та форма семестрового контролю <i>Екзамен</i>

Метою вивчення кредитного модуля є опанування студентами специфічних методів термодинамічного аналізу процесів хімічної технології неорганічних речовин які сприяють глибокому розумінню суті перетворення сировини в цільову продукцію і дозволяють спеціалістам-експлуатаційникам правильно оцінювати коливання значень оптимальних технологічних режимів, не допускаючи їх перехід у фазу, що важко регулюється, і попереджуючи таким чином несанкціоновані зупинки виробництва, а тим паче аварійні ситуації.

Лекція 2.

Основні питання: Матеріальний та тепловий (енергетичний) баланс хіміко-технологічного процесу. Фізико-хімічні величини і поняття, що використовуються для розрахунку теплового балансу процесу. Фізична теплота

речовини. Теплота хімічної реакції, розчинення, нейтралізації, згоряння, фазового переходу.

Література: [1,2].

Додаткові завдання: Теплота фазового переходу [1,2].

Додаткові відомості: При вивченні матеріалу, який розглядається в лекції, необхідно засвоїти метод складання матеріального балансу щодо забезпечення виробництва сировиною, обчислення робочого об'єму технологічних реакторів та одержання вихідних даних для розрахунку теплового балансу. При складанні теплового балансу необхідно засвоїти суть поняття «фізична теплота» як такого, що має властивості ентальпії та відрізняється від останньої значеннями стандартного стану.

Лекція 3.

Основні питання: Величини, що характеризують ступінь проходження технологічного процесу. Розрахунок ступенів перетворення з використанням понять: кількість речовини (моль), об'ємно-молярна концентрація, молярна частка, парціальний тиск. Розрахунок ступеня перетворення в системах зі зміною кількості молів.

Література: [1,2, 4].

Додаткові завдання: Розрахунок ступеня перетворення з використанням поняття об'ємна частка [1,2, 4].

Додаткові відомості: Необхідно засвоїти, що основною величиною для обчислення режимів технологічного процесу є поняття «ступінь перетворення», для обчислення якого можна використовувати як екстенсивні величини (кількість речовини, масу), так і інтенсивні величини (молярну та об'ємну частки, молярно-об'ємну концентрацію, парціальний тиск). При використанні інтенсивних речовин необхідно враховувати Δn реакції та зміну об'єму системи.

Лекція 4.

Основні питання: Стехіометричний закон. Поняття глибини проходження реакції (міра реакції). Рівняння зв'язку між кількістю реагуючих компонентів вихідної сировини і продуктів реакції. Границі зміни значення ступеня перетворення компонентів реакції.

Література: [1,2, 4]

Додаткові завдання: Взаємозв'язок між ступенями перетворення вихідної сировини та продуктів реакції в стехіометричній та нестехіометричній суміші.

Додаткові відомості: Необхідно засвоїти, що стехіометричний закон окрім традиційного визначення може бути представлений в математичній формі, яка є основою для розрахунку ступеня перетворення з використанням екстенсивних та інтенсивних величин, які використовуються для характеристики складу реакційної суміші.

Лекція 5.

Основні питання: Термодинамічні умови проведення процесів ХТНР. Термодинамічний аналіз – перший етап створення нових та удосконалених діючих систем ХТНР. Реалізація умов ізольованої, закритої та відкритої термодинамічної системи в умовах промислового виробництва ХТНР. Обчислення термодинамічних величин при дефіциті довідкових даних.

Література: [1-4].

Додаткові завдання: Порівняльні методи обчислення термодинамічних величин [1-4].

Додаткові відомості: Для розрахунку фізико-хімічних величин, які використовуються ля обґрунтування технологічних режимів, необхідно засвоїти роль методів адитивності, екстраполяції, інтерполяції та емпіричних формул.

Лекції 6-7.

Основні питання: Умови термодинамічної та хімічної рівноваги. Константа рівноваги як кількісна характеристика глибини проходження технологічного процесу. Рівняння ізотерми хімічної реакції. Рівноважний вихід цільового продукту як критерій досконалості технологічного процесу. Концентраційні умови проведення газо-фазних процесів ХТНР. Методи обчислення рівноважного виходу цільового продукту, які використовуються в практиці проектування та експлуатації процесів ХТНР. Вихідні дані для розрахунку рівноважного виходу. Вибір базового компоненту. Вибір типу концентрації для складання розрахункового рівняння. Визначення рівноважної концентрації реактантів та рівноважної суми концентрацій реактантів через базовий компонент.

Література: [1-4].

Додаткові завдання: Роль стандартної температури і стандартного тиску при обчисленні енергії Гіббса і константи хімічної рівноваги. Узгодження одиниці стандартного тиску константи рівноваги з одиницею тиску в реакторі.

Додаткові відомості: Для обчислення складу рівноважної реакційної суміші використовується розгорнута формула ізотерми хімічної реакції, в якій повинні бути узгоджені розмірності тиску технологічного процесу та стандартного тиску, при якому розраховано значення константи рівноваги.

Лекції 8-9.

Основні питання: Методика складання розрахункових рівнянь з використанням поняття ступеня перетворення. Методика складання розрахункового рівняння з використанням поняття міри реакції. Складання часткових матеріальних балансів атомів елементів в стані рівноваги хімічного процесу. Система рівнянь часткових матеріальних балансів атомів елементів і концентраційного виразу константи рівноваги. Умови рішення системи рівнянь (приклад). Методика складання розрахункового рівняння з використанням стехіометричного балансу кількості молів реактантів в стані рівноваги.

Література: [1-4].

Додаткові завдання: Матеріальний баланс атомів елементів – складових частин реагентів при здійсненні хімічного процесу [1,3,4]. Визначення рівноважного складу реакційної суміші в системах без і зі зміною кількості молів в ході процесу [1,3].

Додаткові відомості: Складання розгорнутого рівняння ізотерми хімічної реакції при використанні методу балансу кількості атомів елементів компонентів сировинної суміші базується на тому, що при проходженні хімічного процесу сума атомів реагентів залишається незмінною. Атоми елементів перерозподіляються між сировинними реагентами та продуктами хімічної реакції. В рівнянні ізотерми хімічної реакції повинна бути врахована зміна кількості моль реакції.

Лекції 10-11.

Основні питання: Складні послідовні та послідовно-паралельні оборотні (рівноважні) процеси в ХТНР. Принцип незалежності складних паралельних та послідовно-паралельних реакцій. Вихідні дані для розрахунку складних оборотних процесів. Вибір базових рівнянь та базових компонентів для розрахунку рівноважної суміші реагентів складних процесів. Системи алгебраїчних рівнянь утворених за принципом незалежності складних оборотних процесів. Використання понять ступінь перетворення, міра реакції та стехіометричного балансу молів реагентів для складання системи розрахункових рівнянь складних оборотних процесів. Використання часткових матеріальних балансів атомів елементів для складання системи розрахункових рівнянь складних оборотних процесів. Особливості розрахункових рівнянь для оборотних процесів за участю твердої фази.

Література: [1-4].

Додаткові завдання: Використання поняття міра реакції для складання системи рівнянь складних оборотних процесів [1-4].

Додаткові відомості: Принцип незалежності послідовно-паралельних реакцій полягає в тому, що кожна з реакцій має своє значення константи рівноваги та свої значення величин, які використовуються для складання ІТР (ступінь перетворення, міра реакції тощо). В результаті формується система рівнянь ІТР, яка має стільки рівнянь скільки послідовно-паралельних реакцій відбувається в реакційній суміші.

Лекції 12-13.

Основні питання: Процеси ХТНР, які проводяться при високому тиску. Рівняння стану реальних газів і межі їх застосування в технологічних розрахунках. Використання рівнянь стану реальних газів для розрахунку властивостей суміші реальних газів. Закон відповідних станів і його застосування для розрахунку властивостей реальних газів. Приведені параметри газів. Критичні параметри газів. Псевдо-критичні параметри суміші газів. Псевдо-приведені параметри суміші газів. Термодинамічні властивості реальних газів і їх залежність від температури та тиску. Диференціальні рівняння термодинаміки, що використовуються для розрахунку властивостей реальних газів. Параметри технологічних процесів і незалежні змінні диференціальних рівнянь термодинаміки. Залежність ентальпії, ентропії, внутрішньої енергії, теплоємності реальних газів від тиску і температури.

Література: [1-6].

Додаткові завдання: Коефіцієнт стисливості газів, ступінь стисливості газів і їх взаємозв'язок. Взаємозв'язок ізобарної та ізохорної теплоємності реальних газів [1-6].

Додаткові відомості: В реальних газових системах значення термодинамічних величин (ентальпії, ентропії, внутрішньої енергії тощо) залежить не тільки від температури, а також і від тиску. Це відбувається за рахунок міжмолекулярної взаємодії. Для розрахунку зміни значення зазначених величин використовуються так звані «диференціальні рівняння термодинаміки», які складені попарно для p , V , T -параметрів рівняння стану

газу. Для промислових цілей використовуються рТ-параметри, оскільки в промислових умовах тиск та температура легко вимірюються та регулюються.

Лекція 14.

Основні питання: Дроселювання реальних газів. Диференціальний коефіцієнт дроселювання. Температура інверсії. Розрахунок зміни температури дроселювання реальних газів. Використання T-S, T-i, T-V діаграм для визначення коефіцієнтів дроселювання та температури інверсії. Ізоентропійне розширення реального газу. Коефіцієнт ізоентропійного розширення газу. Розрахунок зміни температури газу при ізоентропійному розширенні.

Література: [1-6].

Додаткові завдання: Розрахунок значення термодинамічних функцій реальних газів методом інтегрування диференціальних рівнянь термодинаміки.

Додаткові відомості: В промислових умовах дроселювання та ізоентропійне розширення використовуються як методи для підтримання технологічних режимів, а також як основу окремих технологічних процесів, наприклад, процес розділення повітря.

Для виведення формул та обчислення коефіцієнтів дроселювання та ізоентропійного розширення використовуються диференційні рівняння ентальпії та ентропії реальних газів, оскільки зазначені процеси відбуваються відповідно за постійної ентальпії та ентропії.

Значення термодинамічних функцій обчислюється інтегруванням відповідних диференційних рівнянь термодинаміки методом числового інтегрування або графічним методом.

Лекції 15-16.

Основні питання: Процеси ХТНР, які здійснюються за участю водних розчинів, термодинамічне обґрунтування технологічних параметрів їх проведення. Поняття, які використовуються для складання розрахункових рівнянь, що кількісно описують характеристики процесів у розчинах. Вплив

кислотності (активності іонів водню) на здійснення процесів у розчинах. Умова рівноваги (умова закону діючих мас) і використання її для складання розрахункових рівнянь. Складання розрахункових рівнянь для обчислення концентрації іонно-молекулярних часток в розчині в разі самочинного установлення рівноваги в розчині. Рівноважні перетворення у водних розчинах при наявності твердої фази. Добуток розчинності (ДР) як кількісний фактор рівноваги в розчині в присутності твердої фази. Використання умов рівноваги, матеріального балансу за центральним атомом та іонами водню в складанні розрахункових рівнянь для обчислення розчинності твердої фази в умовах примусової та самочинно установленної рівноважної концентрації іонів водню в розчині.

Література: [1,2, 7].

Додаткові завдання: Умова матеріального балансу за центральними іонами в розчині. Рівняння матеріального балансу за іонами водню в розчині. Умова електронейтральності в розчині і використання її для складання рівняння матеріального балансу за іонами водню [1,2,7].

Додаткові відомості: Для розрахунку іонно-молекулярного складу водних технологічних розчинів використовуються такі умови:

- умова рівноваги, яка характеризується наявністю незалежних констант іонізації;
- умова матеріального балансу за центральним атомом, тобто атомом, який визначає властивості речовини, наприклад, атом фосфору для фосфат-вмісних речовин;
- умова матеріального балансу за іоном водню (гідроксонію), при чому враховуються не тільки іони водню, які містяться в розчині, а й іони водню, які зв'язані в молекулі або складному іоні.

Необхідно розрізнити примусовий та самочинний процеси, які відбуваються в розчині. Примусовий процес характеризується тим, що в розчині за допомогою сильної кислоти або лугу задається необхідне значення

pH. Для розрахунку такого процесу достатньо умов рівноваги та матеріального балансу за центральним атомом.

При самочинному процесі задається склад розчину і обчислюється pH розчину і концентрації молекул та іонів речовин в розчині. Для розрахунку складу розчину в цьому випадку необхідно сумісно використовувати умови рівноваги, матеріального балансу за центральним атомом та матеріального балансу за іонами водню (гідроксонію).

Крім того, як перевірна використовується умова електронейтральності розчину.

Лекції 17-18.

Основні питання: Обчислення розчинності твердої фази в технологічних розчинах в присутності одноіменних іонів. Сульфатний режим одержання ЕФК. Аналіз нейтралізаційно-осаджувальних методів переробки фосфатвмісної сировини. Рівноважні процеси за участю газової фази та водного розчину.

Література: [1,2, 7]

Додаткові завдання: Абсорбційна ємність поглинача при перебігу хімічної реакції в розчині [1, 2, 7].

Додаткові відомості: Використання умов рівноваги, балансу за центральним атомом та балансу за іонами водню (гідроксонію) придатне також для обчислення розчинності важкорозчинних речовин. При цьому додатково як умова рівноваги використовується поняття добутку розчинності.

Вищезазначені умови також придатні для розрахунку адсорбційної ємності розчину. При цьому як додаткову умову рівноваги необхідно використовувати рівновагу рідина-газ, яка описується законом Генрі.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: Навч. Посібник / Астрелін І.М., Запольський А.К., Супрунчук В.І. і ін.; за ред. Запольського А.К. К.: Вища шк., 1992. 399 с.
2. Лобойко О.Я., Гринь Г.І., ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Теоретичні основи технології неорганічних виробництв. Харків: Підручник НТУ «ХП», 2017. 152 с.
3. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю. Физико-химические основы неорганической технологии. Санкт-Петербург: Химия, 1993. 440 с.
4. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Математическое описание. Л.: Химия, 1973. 448 с.
5. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
6. Киреев В.А. Методы химических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1977. 360 с.
7. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 360 с.
8. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 464 с.
9. Мухленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов. Л.: Химия, 1982. 248 с.
10. Супрунчук В.И. Методические указания к проведению самостоятельной работы по курсу «Теоретические основы ХТНВ». К.: КПИ, 1990. 59 с.
11. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 330с.
12. Мищенко К.П., Розель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Изд.7-е, исп. Л.: Химия, 1974. 200с.
13. Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології: веб сайт. URL: <http://tnr.kpi.ua> (дата звернення 01.10.2019).